N° d'enreg.
au C.N.R.S.
A.O. 8332
ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre :
1106

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Christian DELSART

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C.N.R.S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Sujet : Désexcitation radiative et non radiative des ions Pr^{3+} et Eu^{3+} dans une matrice cristalline d'aluminate de lanthane $LaAlO_3$.

SOUTENUE LE 27 AVRIL 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT : Président

Mme. L. COUTURE
M. S. FENEUILLE
M. K. H. HELLWEGE
M. A. MYSYROWICZ
} Examinateurs

N° d'enreg.
au C.N.R.S.
A.O. 8332

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Christian DELSART

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Sujet : Désexcitation radiative et non radiative des ions Pr^{3+} et Eu^{3+} dans une matrice cristalline d'aluminate de lanthane $LaAlO_3$.

SOUTENUE LE 27 AVRIL 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT : Président

Mme. L. COUTURE
M. S. FENEUILLE
M. K. H. HELLWEGE
M. A. MYSYROWICZ
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

(CHARLIE - HEBDO)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0023

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION 1

II. TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES 11

II.1 Cristaux 11

II.2 Dispositif expérimental principal 12

II.2.1 Cryostat à régulation de température 12

II.2.2 Spectrophotométrie 14

a - Spectres de transmission à haute résolution 14

b - Spectres simultanés de transmission et d'excitation de la fluorescence 16

c - Spectres de fluorescence à haute résolution 20

II.2.3 Durées de vie de fluorescence 21

a - Principe des mesures 21

b - Appareillage 22

c - Mesures 22

II.3 Dispositifs annexes 27

II.3.1 Cryostats - Electroaimant 27

II.3.2 Spectrographes 27

III. BASES THEORIQUES ET METHODES DE CALCUL 29

III.1 Théorie du champ cristallin et spectres énergétiques 29

III.1.1 Hamiltonien du système 29

III.1.2 Propriétés de symétrie 31

III.1.3 Méthodes de calcul et fonctions d'onde 32

III.1.4 Règles de sélection 33

III.1.5 Spectres vibrationnels 34

III.2 Processus radiatifs 35

III.2.1 Théorie de Judd-Ofelt 35

III.2.2 Méthode de calcul des forces d'oscillateur 38

III.2.3 Probabilités de transition et durées de vie radiatives 40

III.2.4 Influence des vibrations du réseau sur la probabilité de désexcitation radiative 41

III.3 Processus non radiatifs 43

III.3.1 Peuplement thermique des niveaux excités 44

III.3.2 Processus multiphonon 49

III.3.3 Processus non radiatif par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge 52

IV. SYNTHESE DES RESULTATS 57

IV.1 Probabilités de transition radiatives et non radiatives de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ 57

IV.1.1 Intensités des raies d'absorption optique 58

IV.1.2 Calcul "a priori" des paramètres $T_{\lambda tp}$ .. 59

IV.1.3 Probabilités de transition et durées de vie radiatives 61

IV.1.4 Probabilités de désexcitation radiative induite par les vibrations 62

IV.1.5 Peuplement thermique des niveaux excités 63

IV.1.6 Désexcitation multiphonon du niveau $^3P_0$ 64

IV.2 Désexcitation radiative et non radiative de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ 68

IV.2.1 Probabilités de désexcitation radiative.. 68

IV.2.2 Désexcitation multiphonon des multiplets $^5D_1$ et $^5D_2$ 70

IV.2.3 Désexcitation non radiative par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge 71

IV.3 Comparaison des résultats et discussion 73

V. CONCLUSION 79

REFERENCES 83

ARTICLES PRESENTES

ARTICLE I 87

C. R. Acad. Sc. Paris, t 263, p 572-575 (1966)

avec Mme F. MARTIN-BRUNETIERE.

"Comparaison des spectres de fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ à température ordinaire et à basse température, dans la région du visible" .....

ARTICLE II 91

C. R. Acad. Sc. Paris, t 264, p 815-818 (1967)

avec J. FUERXER et Mme F. MARTIN-BRUNETIERE

"Etude photométrique, dans la région du visible, du spectre d'excitation monochromatique de la fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ entre 77 et 300 K.

ARTICLE III 95

C. R. Acad. Sc. Paris, t 268, p 85-88 (1969)

avec J. FUERXER, Mmes F. MARTIN-BRUNETIERE et N. PELLETIER-ALLARD

"Etude de l'excitation visible et ultraviolette de la fluorescence des ions Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ ".

ARTICLE IV 99

C. R. Acad. Sc. Paris, t 263, p 744-747 (1966)

"Etude et classification de raies d'origine vibrationnelle du spectre de fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans un monocristal de $LaAlO_3$ ".

ARTICLE V 103

Journal de Physique, t 32, p 507 (1971)

avec Mme N. PELLETIER-ALLARD

"Intensités des raies d'absorption optique des ions Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ ".

ARTICLE VI (ARTICLE PRINCIPAL DE LA THESE) 113

Journal of Physics C, t 6, p 1277-1291 (1973)

avec Mme N. PELLETIER-ALLARD

"Probabilities for radiative and nonradiative decay of Pr^{3+} ion in $LaAlO_3$ ".

ARTICLE VII 129

Proposé au Journal de Physique (1973)

"Désexcitation radiative et non radiative des ions Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ ".

REMERCIEMENTS 165

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Le problème d'un ion situé dans un cristal présente un grand intérêt car il permet d'examiner simultanément les propriétés du cristal et celles de l'ion. En particulier les spectres énergétiques des ions de la série des lanthanides ("terre rare") dans les matrices cristallines, dont les raies en absorption et en fluorescence sont relativement fines, se prêtent bien aux études expérimentales.

L'interprétation théorique des niveaux d'énergie, qui sont proches de ceux de l'ion libre, s'est développée par étapes successives. Elle a été marquée notamment par les travaux de BETHE en 1929 ([1]) qui applique la théorie des groupes à la mécanique quantique, de RACAH qui définit en 1942 les opérateurs tensoriels ([2]) et de STEVENS qui introduit en 1952 la méthode paramétrique d'étude du champ cristallin ([3]). Les nombreux articles paraissant sur ce sujet, concernant aussi bien la détermination expérimentale des paramètres du champ cristallin que leur calcul "a priori", illustrent l'intérêt de telles études.

Dès 1937, à une époque où les configurations intervenant dans les

transitions spectrales n'étaient pas encore bien établies, VAN VLECK ([4]) attribue les raies d'absorption visible et infrarouge des ions terre rare dans les cristaux à des transitions à l'intérieur des configurations $4f^n$, transitions dont l'existence serait due à l'interaction entre les états électroniques et vibrationnels. BROER, GORTER et HOOGSCHAGEN montrent en 1945 ([5]) que les intensités de ces transitions sont trop importantes pour être d'origine dipolaire magnétique ou quadrupolaire électrique ; en fait elles peuvent très bien s'interpréter comme étant de caractère dipolaire électrique. Cependant il est difficile de calculer a priori les intensités de ces transitions dipolaires électriques, qui doivent leur existence au mélange de la configuration $4f^n$ avec les configurations supérieures de parité opposée.

JUDD ([6]) et OFELT ([7]), indépendamment l'un de l'autre trouvent en 1962 une approche théorique générale pour calculer les intensités de ces transitions en utilisant l'algèbre de Racah. L'intérêt de leurs travaux réside dans le fait que les expressions obtenues pour les forces d'oscillateur peuvent être directement comparées aux résultats expérimentaux : en effet, Judd et Ofelt introduisent, pour rendre compte des transitions observées, un opérateur effectif agissant à l'intérieur de la configuration $4f^n$. Ce formalisme autorise une approche phénoménologique où les résultats sont présentés sous forme de paramètres caractéristiques de l'ion et de son entourage.

Dans son article ([6]), Judd applique la méthode aux forces d'oscillateur des ions terre rare dans les solutions et trouve un accord

satisfaisant entre valeurs expérimentales et théoriques. Il inaugure ainsi une longue série d'études très diversifiées, dont le point de départ est la méthode paramétrique de Judd et Ofelt : AXE ([8]), puis KRUPKE et GRUBER ([9]) éprouvent la théorie sur les intensités de fluorescence et d'absorption optique pour des transitions entre sous-niveaux Stark dans des cristaux d'éthylsulfate de terre rare. Les résultats confirment la validité de cette méthode paramétrique qui a l'avantage de n'utiliser que peu de paramètres. Certains auteurs ont cherché à étudier ces paramètres, soit d'un point de vue empirique comme CARNALL et al ([10]), soit encore d'une point de vue théorique comme KRUPKE ([11]). Mais la méthode paramétrique de Judd et Ofelt a trouvé sa pleine application dans les études des processus de désexcitation radiative et non radiative, études suscitées en particulier par le développement des lasers et des compteurs quantiques infrarouges.

Il est très difficile d'observer directement les processus de désexcitation non radiative. On peut cependant les étudier indirectement par comparaison de la durée de vie radiative du niveau excité, avec la durée de vie mesurée correspondante. En effet une éventuelle différence entre ces deux résultats met en évidence un mode de désexcitation par transfert d'énergie aux vibrations du réseau cristallin, du moins pour les faibles concentrations en ions terre rare. Les probabilités de ces processus sont très sensibles à la proximité du niveau de moindre énergie le plus proche : ceci est reflété par la variation des durées de vie de fluorescence en fonction du "gap" défini comme étant la différence d'énergie entre le niveau de fluorescence et le niveau immédiatement inférieur [cf par exemple BARASCH et DIEKE ([12]) et fig.1, p.9].

En 1965, KIEL ([13]) avance l'hypothèse d'une émission à plusieurs phonons comme un processus possible de désexcitation non radiative et il traite ces transitions par la théorie des perturbations d'ordre élevé dépendant du temps. A l'aide de résultats théoriques de Van Vleck ([14]), PARTLOW, RISEBERG et MOOS ([15-18]) donnent en 1967 une assise expérimentale au modèle théorique de Kiel par le biais de la dépendance en température des processus "multiphonon" et de l'influence du gap sur leur probabilité. Leurs études ont pour but la recherche systématique du comportement des différents ions terre rare dans diverses matrices. Elles s'ajoutent aux travaux de WEBER ([19-23]), de CHAMBERLAIN, PAXMAN et PAGE ([24]), et de HEBER et HELLWEGE ([63]).

Les récents développements théoriques dus notamment à FISCHER ([25]) ont amené FONG et MILLER ([26-27])([64]) à préciser l'influence du gap et de la température sur les probabilités de désexcitation multiphonon.

Parallèlement, un autre processus de désexcitation non radiative entraînant une chute rapide des durées de vie avec la température a été interprété de manière qualitative à l'aide d'un modèle proposé par BLASSE ([28]) dans le cadre d'études sur les substances phosphorescentes. Nous verrons que ces processus n'interviennent que pour les ions Ce^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} et Yb^{3+} dans la série des ions terre rare trois fois ionisés.

La plupart des recherches ont été poursuivies le plus souvent en vue d'applications pratiques : aussi se sont-elles limitées à un point de vue semi-empirique appliqué à des études extensives de l'ensemble des ions terre rare dans de nombreuses matrices. Au contraire notre

travail se présente comme une contribution à la connaissance des processus radiatifs et non radiatifs étudiés sur des ions précis, convenablement choisis, dopant une matrice cristalline bien définie.

Le tableau A présente l'organigramme général des méthodes expérimentales et théoriques nécessaires à une étude approfondie de la désexcitation radiative et non radiative des ions terre rare dans les matrices cristallines. Il met en évidence les confrontations successives entre mesures expérimentales et calculs théoriques. Les différentes étapes indiquées sur cet organigramme correspondent à des études qui ont été réalisées dans la mesure du possible au cours de notre travail.

L'ensemble de nos recherches a porté sur des ions lanthanides triplement ionisés dopant un cristal d'aluminate de lanthane $LaAlO_3$. Cette matrice particulière est intéressante par ses propriétés : d'une part tous les ions terre rare peuvent se substituer aux ions La^{3+} en toute proportion ([29]) dans un site de symétrie ternaire D_3 ([30-31]) ; d'autre part le spectre de vibration de la matrice $LaAlO_3$ s'étend jusqu'à des fréquences de l'ordre de 675 cm^{-1} ([32]) (ARTICLE IV) . Cette propriété favorise les transitions multiphonon pour des gaps importants.

Toutefois la matrice $LaAlO_3$ présente deux inconvénients : d'une part les échantillons sont polycristallins et sont composés de monocristaux souvent désorientés les uns par rapport aux autres et d'autre part la structure devient cubique pour une température de transition assez basse, de l'ordre de 800 K ([33-36]). Cependant ces deux inconvé-

nients n'ont pas empêché la réalisation d'études approfondies sur certains ions dans $LaAlO_3$ ([37]).

Deux ions, l'ion Pr^{3+} et l'ion Eu^{3+} ont été choisis pour des raisons différentes :

a) Le choix de l'ion Pr^{3+} dont la configuration fondamentale $4f^2$ est relativement simple, s'est imposé au vu des résultats obtenus par N. PELLETIER-ALLARD et F. MARTIN-BRUNETIERE ([38]). Cet ion s'est révélé bien adapté à une recherche approfondie des processus radiatifs et non radiatifs et toutes les études prévues par l'organigramme (tableau A) ont pu être réalisées (ARTICLES I, II, III, IV, V, VI).

b) Nous avons mesuré les durées de vie des niveaux fluorescents d'un certain nombre d'ions terre rare dans $LaAlO_3$. La figure 1 représente graphiquement les résultats que nous avons obtenus en fonction du gap du niveau fluorescent correspondant. Elle met en évidence l'influence croissante de la désexcitation non radiative à mesure que se rapprochent les niveaux inférieurs les plus proches. L'ion Eu^{3+} nous a paru le plus intéressant : il possède trois niveaux fluorescents en cascade avec des gapstrès différents, et la répartition des niveaux pour les énergies inférieures à 25 000 cm^{-1} est simple. De plus ses propriétés d'échange de charges avec les ions voisins lui confèrent un intérêt supplémentaire. Toutefois toutes les études qui aboutissent dans l'organigramme au calcul théorique des durées de vie radiatives n'ont pu être réalisées du fait de la complexité de la configuration fondamentale $4f^6$ de l'ion Eu^{3+} . Cependant l'utilisation de toutes les méthodes expérimentales décrites dans l'autre partie de l'organi-

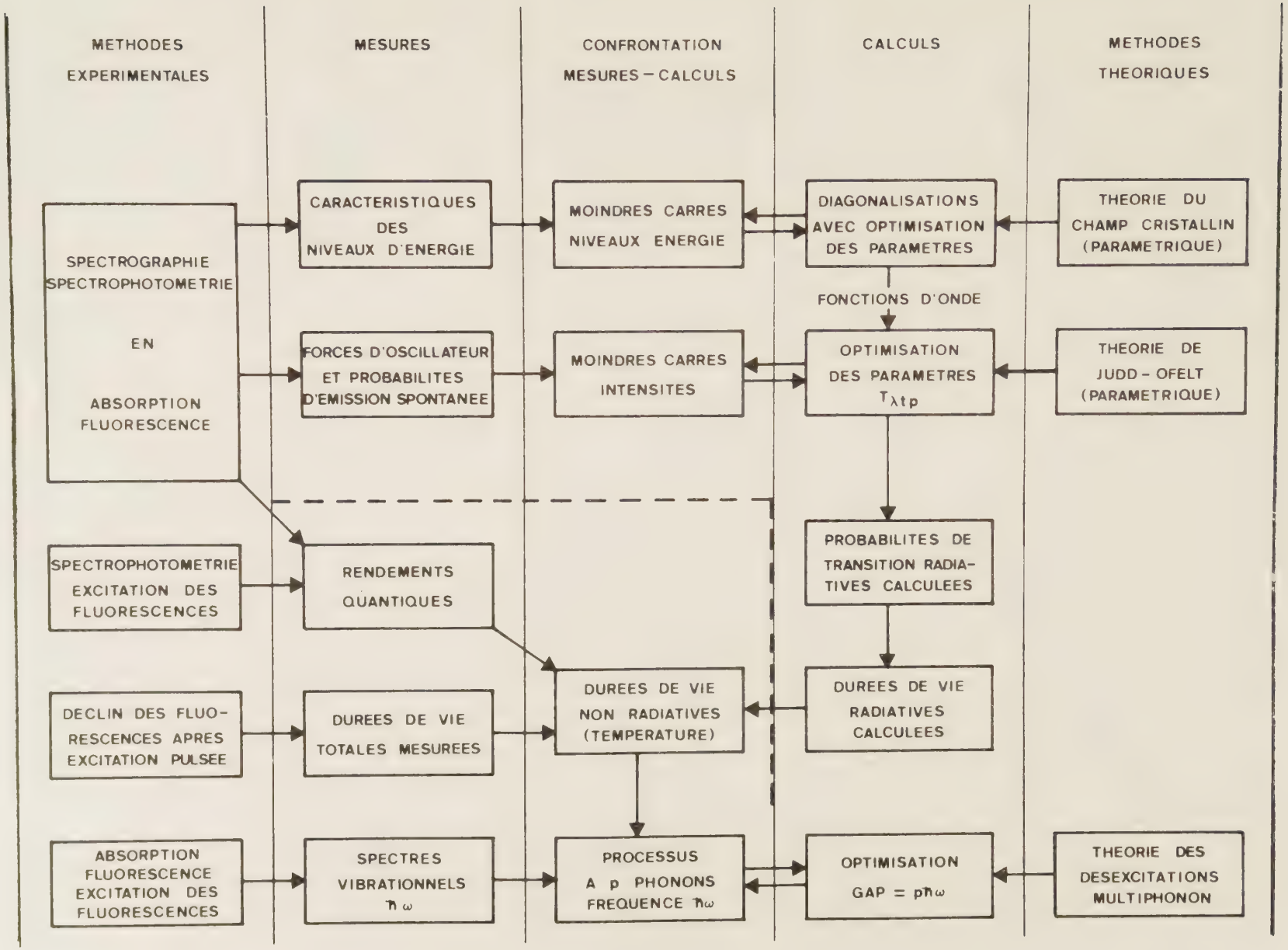


Tableau A : Organigramme général de l'étude des processus radiatifs et non radiatifs

gramme permet dans ce cas l'étude des processus radiatifs et non radiatifs (ARTICLE VII).

Par conséquent le problème de la désexcitation des ions Pr^{3+} et Eu^{3+} a été traité de manière distincte pour chacun des ions. On verra que ces deux études conduisent aussi à des résultats de nature différente qui soulignent les caractéristiques de chaque ion. Mais ces résultats apparaissent complémentaires dans la synthèse des phénomènes observés.

Dans les chapitres II et III nous décrirons respectivement les techniques et méthodes expérimentales et les bases théoriques utilisées pour les calculs. Leur emploi pratique sera illustré par des exemples précis. Le chapitre IV sera consacré à une synthèse des résultats de notre travail, en nous bornant aux faits les plus significatifs. L'ensemble des phénomènes observés, ainsi que leur interprétation sont décrits de manière spécifique et détaillée dans les publications rassemblées en fin de ce mémoire.

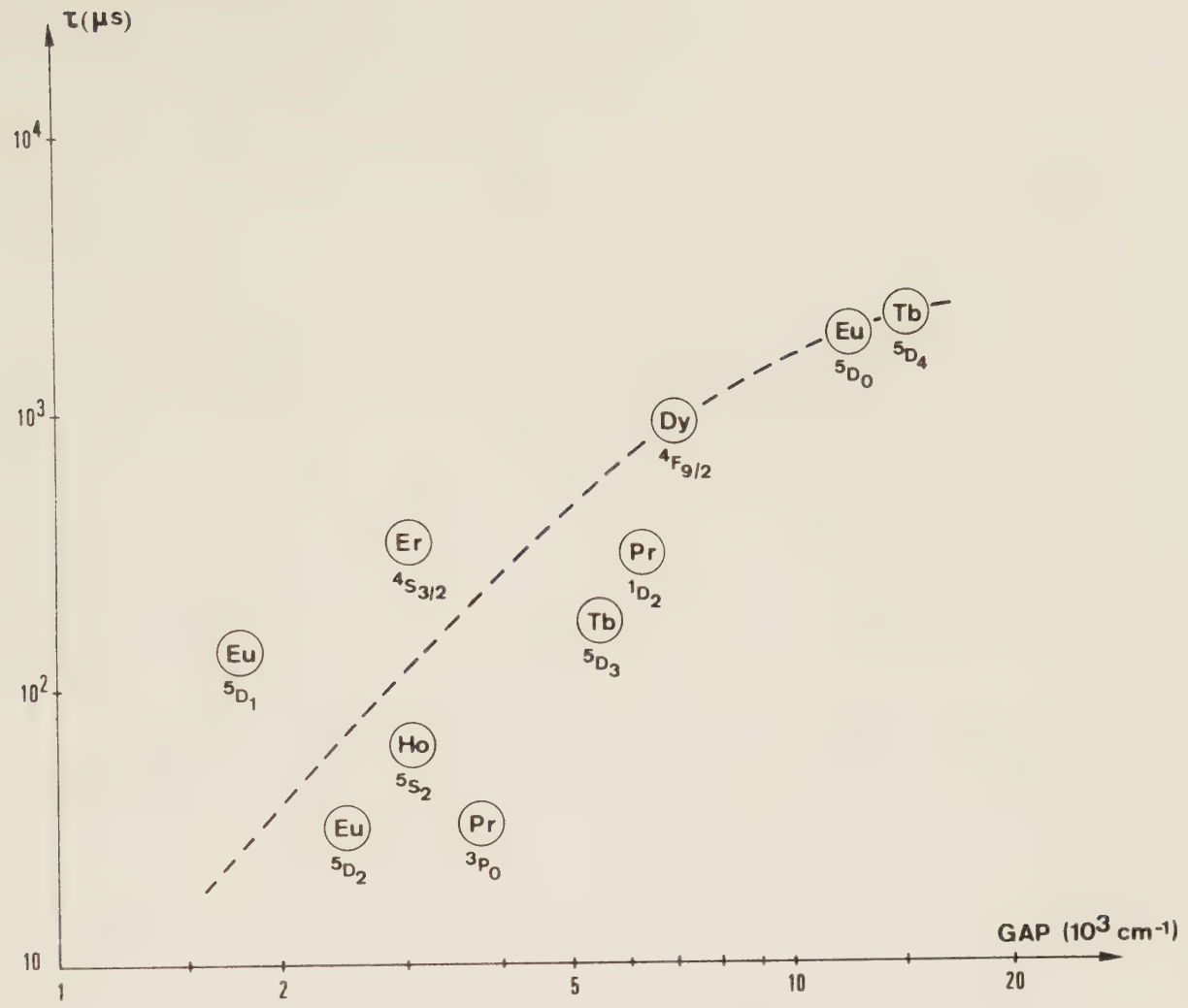


Fig. 1 : Durées de vie de fluorescence τ de niveaux $^{2S+1}L_J$ des ions Pr^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+} à température ordinaire, en fonction de l'énergie du gap correspondant; la courbe en trait discontinu est seulement indicative.

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES.

II.1 Cristaux.

Les cristaux dopés que nous avons utilisés ont été fabriqués par la Compagnie Générale d'Electricité à Marcoussis - 91 et par Cristal-Tec au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble - 38 . La méthode employée dans les deux cas est la méthode de Verneuil. Les échantillons cristallins sont des polycristaux parallélépipédiques et polis. Comme on le constate au microscope polarisant, les polycristaux sont formés de monocristaux plus ou moins désorientés les uns par rapport aux autres et une face a été taillée perpendiculairement à la direction moyenne de l'axe ternaire. Nous avons pu effectivement travailler en lumière polarisée avec des cristaux convenablement orientés de $LaAlO_3$ dopés avec des ions Pr^{3+} , mais il n'en a pas été de même avec les cristaux de $LaAlO_3$ dopés avec des ions Eu^{3+} malgré les divers essais de réorientation par pression réalisés à Grenoble. Diverses quantités d'ions terre rare ont été substituées à l'ion La^{3+} . Nous avons par exemple mesuré les durées de vie de niveaux de l'ion Pr^{3+} pour des

cristaux contenant 0,03% , 0,2% , 0,9% , 1% , 2% et 5,4% d'ions Pr^{3+} en pourcentage atomique. Ces concentrations ont été mesurées au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble ou par comparaison des spectres de transmission.

II.2 Dispositif expérimental principal.

La plupart de nos expériences ont été réalisées sur un montage à plusieurs fonctions dont le noyau est un cryostat à régulation de température. Ce montage permet d'obtenir les spectres de transmission, de fluorescence et d'excitation de la fluorescence, ainsi que les durées de vie de fluorescence à toute température de 4,2 K à 650 K.

II.2.1 Cryostat à régulation de température.

Ce cryostat a été réalisé par J. FUERXER ([42]). Métallique, il utilise les principes de refroidissement par conduction d'hélium gazeux et d'échauffement de l'échantillon à l'aide d'une résistance chauffante asservie. Le cristal est introduit dans une "carotte" en cuivre électrolytique massif, contenant une résistance de carbone commandant la régulation, un thermocouple ou une diode AsGa pour la mesure de la température. La "carotte" est également entourée d'une résistance chauffante qui maintient le cristal à la température désirée par passage d'un courant asservi par la régulation. L'échantillon cristallin est d'autre part refroidi par l'hélium liquide ou l'azote liquide par l'intermédiaire d'une enceinte remplie d'hélium gazeux sous pression

variable, servant de gaz d'échange, et d'un tube en quartz rempli d'hélium gazeux à la pression atmosphérique contenant la carotte. Le bas du cryostat est équipé de fenêtres en quartz permettant des études optiques dans le visible et l'ultraviolet.

La température du cristal, déterminée auparavant à l'aide d'un thermocouple, est actuellement mesurée avec affichage direct en kelvins par un thermomètre cryogénique D4300 à diode AsGa d'Air Liquide, donnant une précision de l'ordre de 0,3 K pour toute température fixée comprise entre 4,2 et 300 K , domaine de régulation du cryostat.

Le principe de la régulation de la température de l'échantillon cristallin consiste à comparer à une tension de référence la tension aux bornes de la résistance de carbone à courant constant, et à amplifier suffisamment la différence des deux tensions pour effectuer le chauffage. Le dispositif électronique mis au point par J. Fuerxer ([42]) se classe parmi les servomécanismes linéaires simples à une seule chaîne latérale. L'étude de la courbe de réponse de l'asservissement à l'échelon unité ($\Delta T = 1$ K) montre que les fluctuations dues à la régulation ne dépassent pas par exemple 0,1 K pour une température de 100 K.

Pour prolonger les études à des températures supérieures à 300 K, nous avons réalisé une "carotte" équipée d'une résistance chauffante Thermocoax (S.O.D.E.R.N.) enroulée autour de l'échantillon cristallin. Avec des puissances de chauffage de 0 à 40 W nous avons pu étendre le domaine des températures jusqu'à 650 K. Un préétalonnage permet de

mesurer la température avec une erreur relative estimée à 1% .

Autour du cryostat, nous avons mis au point un appareillage pour les études spectroscopiques en régime continu et pulsé.

II.2.2 Spectrophotométrie.

La figure 2 représente un schéma du montage expérimental que nous avons utilisé pour les mesures d'intensités de raies d'absorption et de fluorescence et les déterminations de rendements quantiques par comparaison des intensités des spectres de transmission et d'excitation de la fluorescence.

II.2.2.a Spectres de transmission à haute résolution.

Les intensités des raies d'absorption ont été mesurées en lumière polarisée à l'aide du S.I.A.C., spectromètre intégrateur d'absorption cristalline : un spectromètre SOPRA à réseau, de type Ebert Fastie, de focale 1150 mm découpe dans le spectre continu d'une lampe à iode à filament de tungstène d'une puissance de 100 W une bande passante de longueur d'onde λ avec une résolvance maximum $\lambda/\Delta\lambda$ de 80 000 . La largeur de la fonction d'appareil reste faible devant les largeurs des raies d'absorption de l'ion Pr^{3+} , ce qui ne rend pas nécessaire la déconvolution des enregistrements. La situation est inversée pour l'ion Eu^{3+} et il n'est pas possible d'évaluer les intensités des raies d'absorption avec notre appareillage actuel.

Une lame semi-transparente prélève avant le cristal une partie

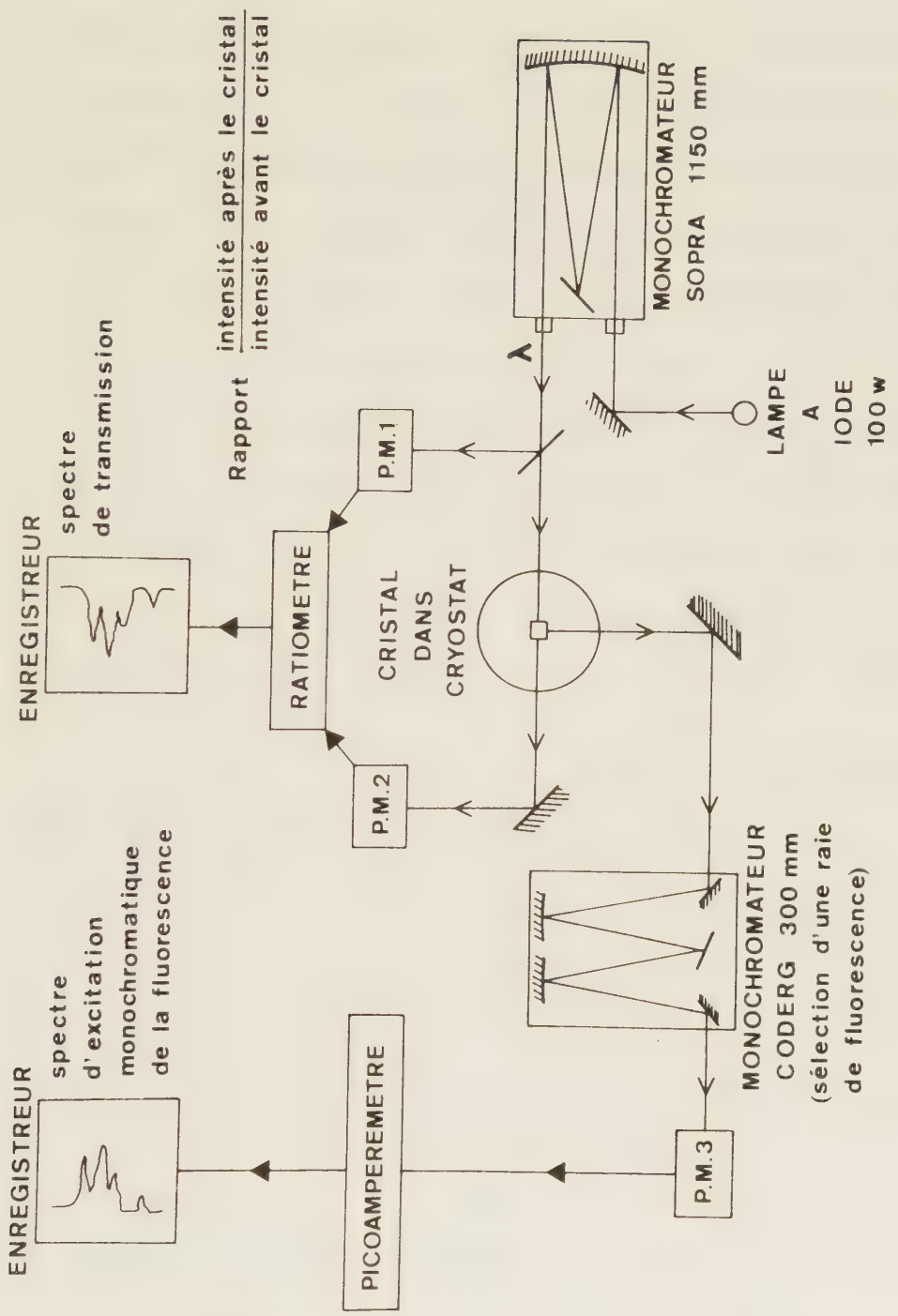


Fig. 2 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la spectrométrie d'absorption et d'excitation de la fluorescence; le cristal est placé dans le cryostat à régulation de température.

du flux lumineux qui est envoyée sur le photomultiplicateur de "référence" (P. M. 1). Le flux restant traverse le cristal et est envoyé sur le photomultiplicateur "signal" (P. M. 2). Le rapport de l'intensité lumineuse après et avant le cristal est enregistré par l'intermédiaire d'un "ratiomètre" réalisé par J. Fuerxer ([42]). Ce dispositif électronique intègre simultanément le signal de référence et le signal du flux transmis par le cristal, le temps d'intégration étant réglé par le signal de référence et étant suivi d'une remise à zéro. Après transfert en mémoire, la valeur est lue, après division, par un enregistreur. Les spectres de transmission ainsi obtenus sont dépouillés par la méthode classique de mesures des aires (ARTICLE V). La force d'oscillateur d'une raie de nombre d'onde σ (cm^{-1}) se déduit des mesures par la relation :

$$f = \frac{m\,c^2}{\pi\,e^2} \cdot \eta \cdot \frac{1}{N} \int \alpha \, d\sigma$$

où α est le coefficient d'absorption (cm^{-1}) et N est le nombre total d'ions actifs par cm^3. Le facteur correctif η prend respectivement les valeurs $9n/(n^2+2)^2$ et $1/n$ (où n est l'indice de réfraction du cristal) pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques. Pour la matrice $LaAlO_3$, $n \simeq 2{,}00$ et le facteur correctif η prend la valeur 1/2 dans les deux cas et ne dépend pas de la nature des transitions étudiées.

II.2.2.b Spectres simultanés de transmission et d'excitation de la fluorescence.

Les transferts d'excitation d'un niveau à un autre peuvent être déterminés en comparant le spectre d'absorption et le spectre

d'excitation de la fluorescence. Parallèlement à l'enregistrement au S.I.A.C. du spectre de transmission fait en utilisant alors une résolvance moins élevée que dans l'étude précédente ($\lambda/\Delta\lambda \simeq 1000$ à 10000), on enregistre la variation d'intensité de la fluorescence excitée par un flux lumineux de longueur d'onde λ variable arrivant sur le cristal. Un spectromètre CODERG de focale 300 mm utilisé à faible résolvance ($\simeq 500$) sélectionne une des raies du spectre de fluorescence. La fluorescence est observée perpendiculairement au faisceau excitateur. Les variations d'intensité des raies de fluorescence en fonction de la longueur d'onde de l'excitation sont détectées par un photomultiplicateur (P. M. 3) de type 150 AVP sélectionné pour son faible courant d'obscurité et refroidi vers $-30°$ C . Cet appareillage permet de réaliser de tels spectres dans le domaine des longueurs d'onde $7\,000$ Å - $3\,000$ Å [ARTICLES II (fig. 1), III (fig. 1), VII (fig. 1)].

Après avoir tenu compte des corrections d'énergie lumineuse arrivant sur le cristal, on dépouille les enregistrements en comparant directement les spectres de transmission et d'excitation de la fluorescence. Dans le cas d'une désexcitation exclusivement en cascade vers le niveau de fluorescence, l'intensité de la fluorescence $F(\lambda)$ intégrée sur toute la traversée du cristal par le faisceau excitateur est proportionnelle à l'intensité d'absorption $1 - T(\lambda)$ due seulement aux ions actifs ($T(\lambda)$ est la courbe de transmission relative aux raies d'absorption de l'ion). Si $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption de l'ion à la longueur d'onde λ et d la longueur du cristal, on peut écrire :

$$F(\lambda) / F_{Max} = 1 - \exp[-\alpha(\lambda).d] = 1 - T(\lambda)$$

F_{MAX} étant l'intensité de saturation de la fluorescence obtenue pour un fort coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$.

Une telle proportionnalité est observée pour la fluorescence du niveau $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ excitée sur les multiplets $^3P_1$, $^1I_6$ et $^3P_2$ (ARTICLE III fig. 1). Dans ce cas particulier, la désexcitation se fait uniquement par des transitions purement non radiatives vers le niveau métastable $^3P_0$ et les rendements quantiques des multiplets $^3P_1$, $^1I_6$ et $^3P_2$ sont nuls.

De manière générale, considérons par exemple (fig. 3) quatre niveaux de fluorescence d'énergie croissante numérotés 1, 2, 3, 4 . Soit P_i la probabilité totale de désexcitation du niveau i (inverse de la durée de vie) et W_{ij} la probabilité de désexcitation du niveau i vers un niveau j de moindre énergie. Les rapports respectifs pour les niveaux 1, 2, 3, 4 des intensités du spectre d'excitation de la fluorescence du niveau 1 et du spectre d'absorption sont proportionnels aux facteurs :

niveau 1 $\quad 1$

niveau 2 $\quad \dfrac{W_{21}}{P_2}$

niveau 3 $\quad \dfrac{W_{32}}{P_3} \times \dfrac{W_{21}}{P_2} + \dfrac{W_{31}}{P_3}$

niveau 4 $\quad \dfrac{W_{43}}{P_4} \times \dfrac{W_{32}}{P_3} \times \dfrac{W_{21}}{P_2} + \dfrac{W_{42}}{P_4} \times \dfrac{W_{21}}{P_2} + \dfrac{W_{43}}{P_4} \times \dfrac{W_{31}}{P_3} + \dfrac{W_{41}}{P_4}$

Pour une désexcitation non radiative en cascade de type $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, les probabilités W_{41} , W_{42} et W_{31} peuvent être négligées devant

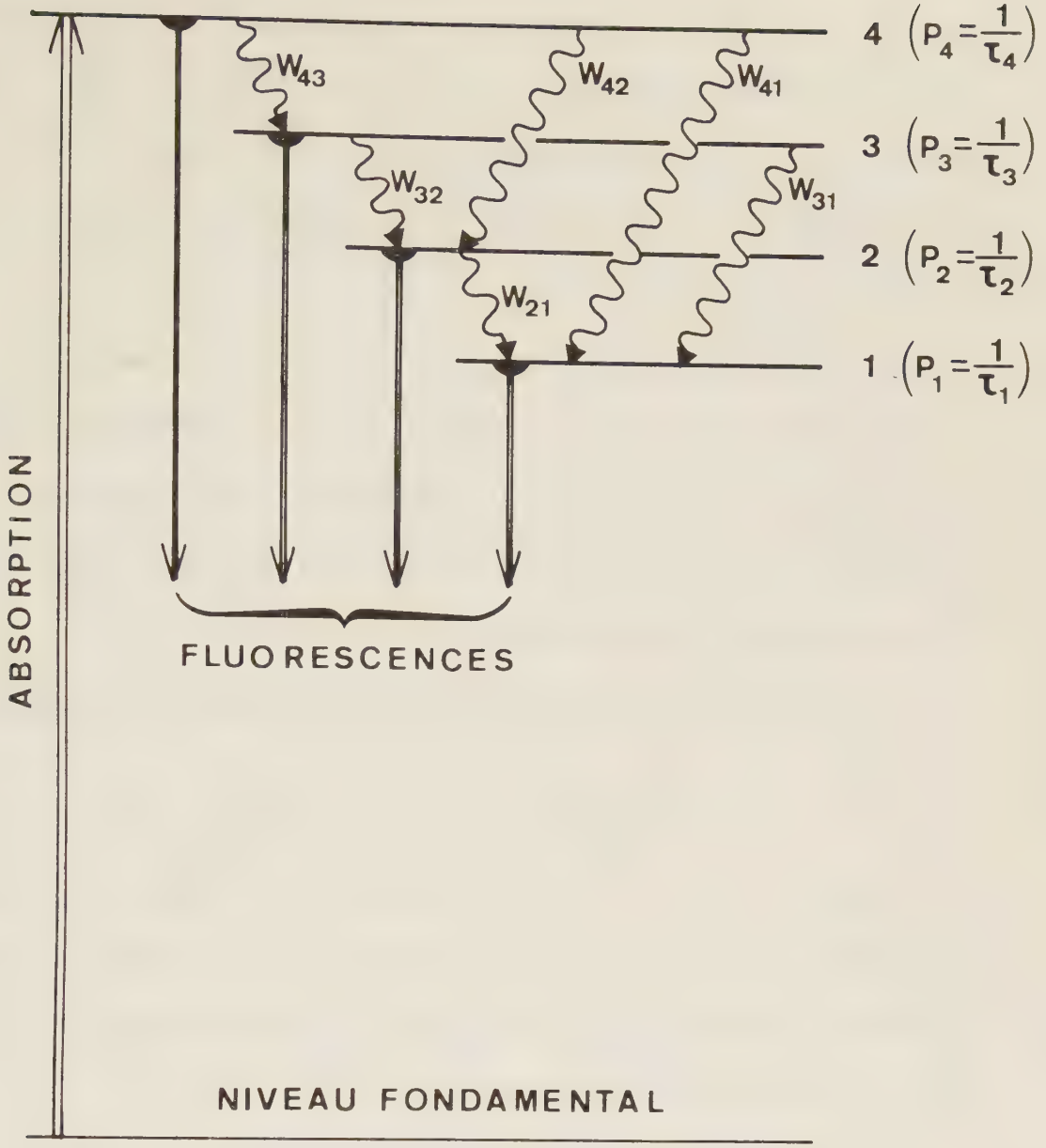


Fig. 3 : Schéma du système à 4 niveaux de fluorescence avec les différentes probabilités de cascade.

W_{43} , W_{32} et W_{21} . Des rapports d'intensité, on tire alors directement les rendements quantiques $1 - \frac{W_{21}}{P_2}$, $1 - \frac{W_{32}}{P_3}$, $1 - \frac{W_{43}}{P_4}$ des niveaux 2, 3, 4 . Les rendements quantiques des niveaux 3 et 4 peuvent être vérifiés en observant de la même manière les fluorescences des niveaux 2 et 3.

Cette méthode a été employée dans le cas des multiplets $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$ et $^5D_3$ de l'ion Eu^{3+} . Mais du fait de l'absence de la raie d'absorption vers le niveau $^5D_0$, seuls les rendements quantiques des multiplets $^5D_2$ et $^5D_3$ ont pu être déterminés (ARTICLE VII).

II.2.2.c Spectres de fluorescence à haute résolution.

Pour déterminer l'intensité des raies des spectres de fluorescence, nous avons interverti dans le montage schématisé sur la figure 2 (p.15) la lampe à iode et le photomultiplicateur de détection (P. M. 3). Le monochromateur CODERG sélectionne une bande d'excitation choisie pour avoir une intensité maximum de la fluorescence, et le spectre de fluorescence en lumière polarisée est obtenu à haute résolvance (jusqu'à 80 000) à l'aide du spectromètre SOPRA.

Les enregistrements sont dépouillés par la méthode des aires. Nous avons calibré la sensibilité spectrale de l'ensemble spectromètre-photomultiplicateur à l'aide d'une lampe à filament de tungstène étalonnée. Nous déterminons ainsi les valeurs relatives des probabilités de transition pour un niveau de fluorescence. L'appareillage actuel ne permet pas les mesures dans l'infrarouge.

Les probabilités de transition absolues sont obtenues par l'intermédiaire de l'intensité d'une raie commune aux spectres de fluorescence

et d'absorption à l'aide de la relation d'Einstein :

$$A_{ji} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2}{m c^3} \nu_{ij}^2 \frac{g_i}{g_j} f_{ij}$$

où f_{ij} est la force d'oscillateur de la transition de fréquence ν_{ij} entre le niveau de base i de dégénérescence g_i et le niveau excité j de dégénérescence g_j , A_{ji} est la probabilité absolue de la transition inverse $j \rightarrow i$.

Ces mesures d'intensités ont été faites dans le cas du spectre de fluorescence du niveau $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} . Pour l'ion Eu^{3+} , la finesse de certaines raies ou l'absence d'une raie commune en absorption et en fluorescence nous ont empêché d'envisager une telle étude.

II.2.3 Durées de vie de fluorescence.

II.2.3.a Principe des mesures.

La méthode de mesure des durées de vie que nous avons retenue est fondée sur l'observation à l'oscilloscope de la variation au cours du temps de l'intensité de la fluorescence après une excitation sélective pulsée. Cette méthode classique a été choisie du fait de l'ordre de grandeur des durées de vie à mesurer (quelques μs à quelques ms) et des intensités relativement importantes de fluorescence.

Pour éviter tout recouvrement spectral entre la diffusion du faisceau d'excitation et l'émission de fluorescence, le niveau excité doit être choisi distinct du niveau de fluorescence étudié, d'énergie plus basse. Nous avons mis au point un appareillage adapté au mieux à cette étude.

II.2.3.b Appareillage.

La figure 4 représente le schéma du montage expérimental. La source d'excitation est une lampe flash au xénon GE FT-230 en série sur une capacité de 4μF chargée sous 2kV . Dans ces conditions la durée de l'éclair est inférieure à 5μs . La lumière de pompage passe ensuite à travers le spectromètre SOPRA utilisé à faible résolvance ($\lambda/\Delta\lambda \simeq 5\ 000$) ou à travers des filtres choisis en fonction de l'étude: soit un filtre interférentiel à longueur d'onde variable à bande large ($\lambda/\Delta\lambda \simeq 10$ à 50), soit un ensemble de filtres Schott. Les raies de la fluorescence, observée perpendiculairement à la lumière excitatrice, sont sélectionnées par le monochromateur CODERG. Le faisceau excitateur, ainsi que la fluorescence sont détectés par deux photomultiplicateurs reliés directement à un oscilloscope à double canon Tektronix 565. Un appareil Polaroïd permet de faire des photographies à développement instantané des deux traces correspondantes. Cet appareillage autorise la mesure des durées de vie supérieures à 5 μs , cette limitation étant assez basse pour les études qui ont été menées ici.

II.2.3.c Mesures

Soit un ion comprenant n niveaux 1, 2 .... n d'énergie croissante, excités par un éclair lumineux très rapide. D'une manière générale, l'intensité $I_j(t)$ de la fluorescence du $j^{ème}$ niveau est représentée par une combinaison linéaire de termes exponentiels de la forme :

$$I_j(t) = \sum_{i \geqslant j}^{n} a_i^j \ e^{-t/\tau_i}$$

où τ_i est la durée de vie du $i^{ème}$ niveau et les constantes a_i^j sont

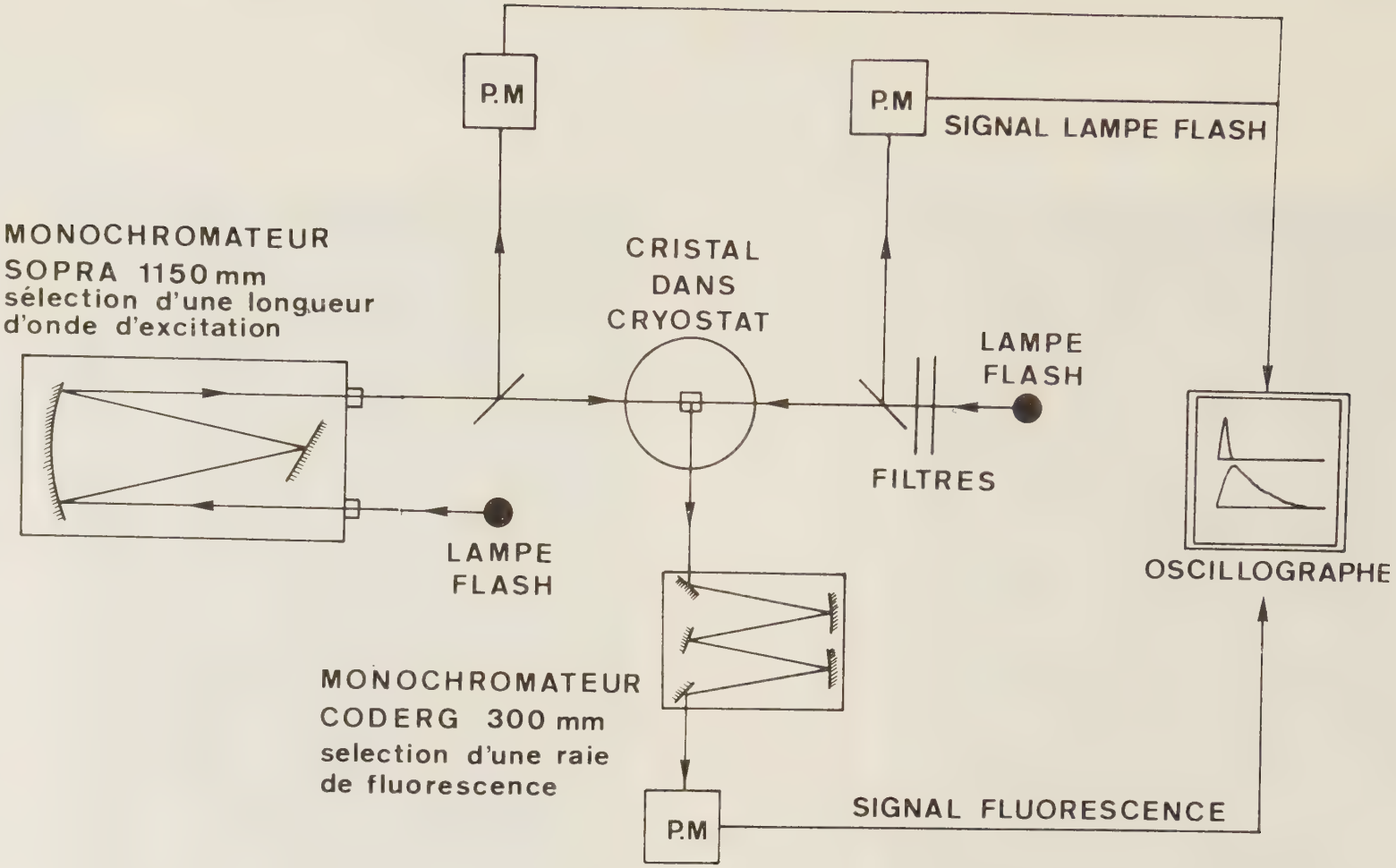


Fig. 4 : Schéma des deux montages utilisés pour la mesure des durées de vie de fluorescence, avec excitation sélective par filtres ou par monochromateur.

déterminées par les conditions initiales après l'éclair. Un dépouillement des traces ne devient réalisable que pour le système à 2 niveaux : c'est celui que nous avons rencontré le plus souvent. L'intensité $I_1(t)$ de la fluorescence du niveau 1 pour une excitation pulsée du niveau 2 est donnée par :

$$I_1(t) = k \frac{e^{-\frac{t}{\tau_1}} - e^{-\frac{t}{\tau_2}}}{\tau_1 - \tau_2} \qquad (\tau_1 \neq \tau_2)$$

Les figures 5 et 6 montrent des courbes de ce type respectivement pour les fluorescences des niveaux $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} et $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+}. Remarquons que la permutation des durées de vie τ_1 et τ_2 dans l'expression de $I_1(t)$ ne change pas la courbe. L'attribution certaine d'une durée de vie à un niveau n'est possible que par observation d'une fluorescence directe ou par des considérations générales sur les ordres de grandeur de ces durées de vie.

Dans les cas que nous avons eu à considérer où $\tau_1 >> \tau_2$, nous avons d'abord déterminé la durée de vie la plus longue τ_1 en portant la décroissance exponentielle de la courbe en coordonnées semi-logarithmiques et en mesurant la pente de la droite obtenue. Puis la durée de vie τ_2 a été calculée à partir de la position t_{MAX} du maximum de la courbe $I_1(t)$:

$$t_{MAX} = \frac{\text{Log}\ (\tau_1/\tau_2)}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}}$$

La précision de cette mesure a été améliorée en portant simultanément sur la deuxième trace la dérivée $d\, I_1(t)/\, dt$ à l'aide d'un

Fig. 5 : Comparaison de la courbe d'intensité de la fluorescence du niveau $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} (a) et de la courbe de la lampe flash (b) en fonction du temps; cristal de 0,2% Pr^{3+} : $LaAlO_3$ à 4,2 K; vitesse de balayage 20 µs/division pour les deux traces.

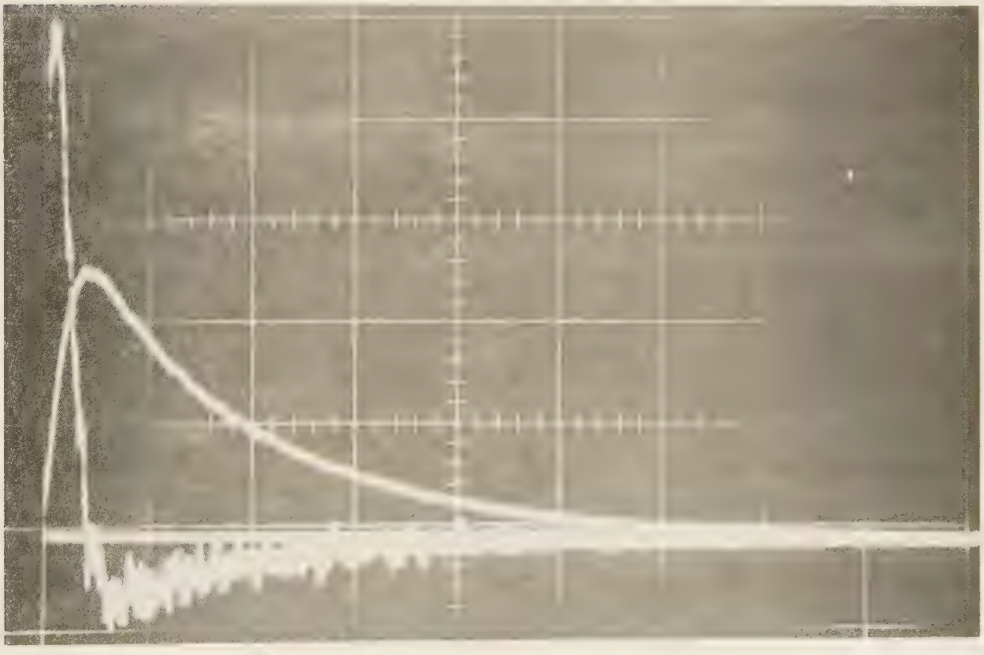


Fig. 6 : Courbe d'intensité de la fluorescence du niveau $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} (a) et courbe de la dérivée par rapport au temps (b); cristal de 0,5% Eu^{3+} : $LaAlO_3$ à 295 K; vitesse de balayage 1ms/division pour les deux traces.

amplificateur opérationnel type 3A8 Tektronix. La figure 6 donne un exemple des photographies obtenues : l'intersection de la courbe dérivée avec le zéro est mieux localisée que la position du maximum de la courbe $I_1(t)$.

Avec cette méthode nous avons montré que la montée du signal de fluorescence du niveau $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} (figure 5) était essentiellement due à la durée de vie de l'éclair, les temps de transfert étant extrêmement rapides dans ce cas (ARTICLE VI).

Les durées de vie des niveaux $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$ de fluorescence de l'ion Eu^{3+} ont pu être déterminées deux à deux en observant les signaux de fluorescence des niveaux $^5D_0$ et $^5D_1$ (ARTICLE VII).

Les signaux de fluorescence n'ont pas toujours un aussi bon rapport signal/bruit que les traces montrées sur les figures 5 et 6. Pour les signaux d'intensité faible, nous avons fait un lissage à partir de la superposition d'une dizaine de traces sur un cliché afin de diminuer notablement les effets des fluctuations photoélectroniques. De plus, nous avons réalisé d'une manière générale un nombre N de photographies pour un point expérimental afin d'obtenir une moyenne sur les mesures, et diminuer ainsi l'erreur d'un facteur $\sqrt{N}$. Finalement notre appareillage a permis de déterminer les durées de vie avec une erreur relative variant de 3% dans les meilleurs cas, à 10% pour une fluorescence très faible de durée de vie courte, de 5 à 10 µs .

II.3 Dispositifs annexes.

La détermination des niveaux d'énergie et l'attribution des raies d'origine vibrationnelle (Tableau A p. 7) ont été faites principalement par des méthodes spectrographiques avec ou sans champ magnétique et à basse température.

II.3.1 Cryostats - Electroaimant.

Pour les études spectrographiques en absorption et en fluorescence dans le visible et dans l'ultraviolet, nous utilisons des cryostats de conception très simple, formés de deux vases Dewar coaxiaux en pyrex dont la partie inférieure, de plus faible diamètre, peut être placée dans l'entrefer d'un électroaimant et est en pyrex, quartz ou suprasil selon les régions spectrales étudiées ([43]).

Les échantillons cristallins sont directement plongés dans les liquides réfrigérants, l'azote liquide (77 K), l'hydrogène liquide (20 K) ou l'hélium liquide (4,2 K).

Le champ magnétique nécessaire à l'obtention des effets Zeeman des raies d'absorption et de fluorescence est produit par un électro-aimant TEK-ELEC de champ magnétique maximum 33 kG pour un entrefer de 35 mm.

II.3.2 Spectrographes.

Les spectres d'absorption et de fluorescence sont préalablement étudiés à faible résolvance avec un spectrographe HUET A II ($\lambda/\Delta\lambda \simeq 6\,000$) dans le visible et un spectrographe HILGER à prisme

de quartz ($\lambda/\Delta\lambda \simeq 7\,000$) dans l'ultraviolet. A résolution plus élevée nous nous sommes servis du spectrographe REOSC type Ha ([44]) à deux réseaux croisés ; l'un travaillant par réflexion disperse la lumière, l'autre par transmission joue le rôle de trieur d'ordres. Ce spectrographe permet d'obtenir sur une plaque 9 × 12 cm un spectre allant de 3 880 Å à 7 030 Å avec une résolvance moyenne effective de 80 000 . Dans tous les cas les longueurs d'onde ont été mesurées par comparaison avec les spectres d'émission connus des lampes au néon ou à vapeurs métalliques, ou de l'arc au fer. C'est ainsi que nous avons pu déterminer une partie des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$.

CHAPITRE III

BASES THEORIQUES ET METHODES DE CALCUL

III.1 Théorie du champ cristallin et spectres énergétiques.

III.1.1 Hamiltonien du système .

Dans l'approximation du champ cristallin, l'hamiltonien $\mathcal{H}$ d'un ion terre rare, en l'absence d'un champ magnétique externe, se met sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{crist}$$

où $\mathcal{H}_0$ est l'hamiltonien de l'ion libre qui comprend l'énergie de configuration, l'interaction coulombienne et le couplage spin-orbite, ces différents termes étant peu modifiés par l'entourage de l'ion. $\mathcal{H}_{crist}$ représente la composante statique du champ cristallin. La théorie du champ cristallin suppose que les interactions entre les électrons optiques et le milieu environnant sont d'origine électrostatique, et que le potentiel électrostatique V produit par les atomes entourant l'ion central possède la symétrie de l'arrangement de ces atomes.

Dans l'hypothèse des charges ponctuelles, l'hamiltonien du champ cristallin peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_{crist} = \sum_{jkq} b_k^q \, r_j^k \, Y_{kq}(\theta_j \, \varphi_j)$$

où $r_j \; \theta_j \; \varphi_j$ sont les coordonnées sphériques du $j^{ème}$ électron, $Y_{kq}(\theta_j \; \varphi_j)$ est une harmonique sphérique, solution de l'équation de Laplace $\Delta V = 0$ et b_k^q est un coefficient qui dépend de la structure du cristal autour de l'ion. Pour les éléments de matrice relatifs à une seule configuration, on peut introduire les opérateurs de Racah $U_q^{(k)}$ (k pair) dans l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{crist} = \sum_{kq} (-1)^{\ell} \, (2\ell+1) \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} A_{kq} \, \langle r^k \rangle \, U_q^{(k)} = \sum_{kq} B_k^q \, U_q^{(k)}$$

où les coefficients A_{kq} ne dépendent que de la structure du cristal :

$$A_{kq} = [4\pi/(2k+1)]^{\frac{1}{2}} \sum_i \frac{g_i \, e^2}{\rho_i^{k+1}} \, Y_{kq}^*(\alpha_i \, , \, \beta_i)$$

somme sur l'ensemble des ions de charge $-g_i e$ et de coordonnées sphériques $\rho_i \, , \, \alpha_i \, , \, \beta_i$. Les quantités $\langle r^k \rangle$ sont les valeurs moyennes de r^k pour les électrons 4f $(\ell = 3)$. Les quantités B_k^q sont a priori une infinité. Mais les conditions imposées aux valeurs de q par la symétrie au site de l'ion, et de k par les conditions triangulaires sur les éléments de matrice limitent le nombre des B_k^q dans l'expression utile de l'hamiltonien cristallin.

La forme de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{crist} = \sum B_k^q \, U_q^{(k)}$ est en réalité distincte de l'hypothèse des charges ponctuelles : elle est seulement caractéristique de la symétrie au site de l'ion. La proportionnalité

au produit $A_{kq} \langle r^k \rangle$ suppose en plus l'hypothèse simplificatrice des charges ponctuelles. Aussi plutôt que de calculer directement les quantités B_k^q à partir des données structurales et des fonctions radiales, il est préférable de les déterminer semi-empiriquement sous forme de paramètres.

III.1.2 Propriétés de symétrie.

L'interaction coulombienne conduit à des termes ^{2S+1}L que le couplage spin-orbite décompose en multiplets $^{2S+1}L_J$ correspondant aux niveaux de l'ion libre. La théorie des groupes permet de déterminer la décomposition des multiplets sous l'effet d'un champ cristallin de symétrie déterminée ([45-47]) : les niveaux Stark ou niveaux "cristallins" sont caractérisés par les représentations du groupe ponctuel de symétrie au site de l'ion, de type A_i , E_i ou F_i (notations de Placzek) selon que ces niveaux sont de dégénérescence 1, 2 ou 3. La symétrie au site des ions terre rare dans $LaAlO_3$ est D_3 et les représentations des niveaux cristallins sont A_1 , A_2 et E pour les ions à nombre pair d'électrons. En construisant la matrice sur la base des états $|4f^n\ SLJM\rangle$, on peut montrer à l'aide du théorème de Wigner-Eckart que le champ cristallin ne mélange que les niveaux de M différant d'un multiple de 3 . Les "bons" nombres quantiques sont alors les nombres quantiques cristallographiques μ ($\mu = 0, \pm 1$) qui correspondent à trois matrices contenant respectivement tous les niveaux tels que $M = \mu$ modulo 3 . Les niveaux cristallins $\mu = \pm 1$ étant dégénérés, il n'y a que deux matrices à étudier, l'une pour les représentations A_i ($\mu = 0$) et l'autre pour les représentations E ($\mu = \pm 1$) .

III.1.3 Méthodes de calcul et fonctions d'onde.

La méthode utilisée dans le cas de l'ion Pr^{3+} $(4f^2)$ est une méthode paramétrique ([38]) : elle consiste à diagonaliser les deux déterminants séculaires d'ordre 31 et d'ordre 30 correspondant respectivement aux deux types de symétrie A_i et E des niveaux cristallins, avec des valeurs données des paramètres B_k^q et des paramètres de l'ion libre. Chaque diagonalisation est suivie d'une optimisation de ces paramètres par la méthode des moindres carrés, pour laquelle on introduit les valeurs expérimentales des énergies des niveaux cristallins.

D'un point de vue pratique, ces calculs ont été faits dans le cas du groupe C_{3V}, isomorphe du groupe D_3. Aussi les fonctions d'onde obtenues pour chaque niveau cristallin peuvent être choisies réelles et sont de la forme $\sum_{SLJM} a_{SLJM} |4f^2\ SLJM\rangle$ avec $M = \mu$ modulo 3.

Les diagonalisations ayant été faites sur l'ensemble de la configuration $4f^2$, les fonctions d'onde sont développées sur l'ensemble des 31 états de type de symétrie A_i, ou sur l'ensemble des 30 états de type de symétrie E. Pour obtenir les fonctions d'onde associées au groupe ponctuel D_3 il suffit de multiplier $a_{SLJM}|4f^2\ SLJM\rangle$ par le terme $\exp[i(M - \mu)\frac{\pi}{6}]$ qui provient de la rotation de $\frac{\pi}{6}$ à opérer pour passer des plans de symétrie du groupe C_{3V} aux axes binaires du groupe D_3.

Nous pouvons faire deux remarques sur ces fonctions d'onde :

- La distinction des fonctions d'onde de nombre quantique cristallographique $\mu = 0$ en fonctions d'onde de représentation A_1 ou A_2

est obtenue par des considérations sur les harmoniques sphériques : on distingue pratiquement ces représentations en comparant les signes respectifs des coefficients des termes $|4f^2\ SLJM\rangle$ et $|4f^2\ SLJ\ -M\rangle$ dans la fonction d'onde.

- Si l'on connaît les fonctions d'onde correspondant au nombre cristallographique $\mu = +1$ (représentation E_+) , il est possible en utilisant le renversement du temps de déduire les fonctions d'onde correspondant à $\mu = -1$ (représentation E_-) .

III.1.4 Règles de sélection.

Les transitions observées pour les ions terre rare sont en général de nature dipolaire électrique. Elles sont interdites par la règle de Laporte pour l'ion libre, mais elles sont autorisées ici par la présence de la partie impaire du champ cristallin et des vibrations impaires du réseau. Celles-ci ont pour effet de mélanger les fonctions d'onde des niveaux de la configuration fondamentale $4f^n$ à celles des niveaux des configurations supérieures de parité opposée.

La règle $\Delta J = 0, \pm 1 \quad 0 \not\leftrightarrow 0$ est, elle aussi, levée. Les nouvelles règles de sélection établies à partir du théorème de Wigner-Eckart sont données pour les polarisations π et σ (champ électrique respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe ternaire A_3) dans le tableau suivant :

D_3	A_1	A_2	E_+	E_-
A_1	interdite	π	σ	σ
A_2	π	interdite	σ	σ
E_+	σ	σ	π	σ
E_-	σ	σ	σ	π

Cependant les règles de sélection ne donnent aucune indication sur les intensités des transitions. Comme nous le verrons, la théorie de Judd-Ofelt permet, à partir des fonctions d'onde des niveaux cristallins de la configuration $4f^n$, d'exprimer les intensités en fonction de paramètres.

III.1.5 Spectres vibrationnels.

Aux raies électroniques pures que l'on peut interpréter par la théorie du champ cristallin, s'ajoutent des raies supplémentaires, assez larges et d'intensité moindre. Ce sont des raies d'origine vibrationnelle qui sont associées à des raies électroniques dites "à zéro-phonon" . A basse température ces raies vibrationnelles sont de plus grande fréquence que la raie à zéro-phonon en absorption et inversement en fluorescence. Ces raies proviennent d'un couplage des phonons avec les électrons optiques et les spectres vibrationnels reflètent le spectre de phonons de la matrice. Elles ont été étudiées de manière approfondie sous le double aspect des symétries et des densités de mode de phonons ([48-54]) pour des matrices d'halogénures de [illegible] .

Notre travail, plus qualitatif, a consisté à mesurer les fréquences

des vibrations couplées aux transitions électroniques (ARTICLES IV ET VII) et à les comparer aux fréquences des vibrations de $LaAlO_3$ déterminées par diverses méthodes : absorption infrarouge ([55-56]), réflexion infrarouge ([32])([57]), effet Raman ([37]).

III.2 Processus radiatifs.

III.2.1 Théorie de Judd Ofelt.

La force d'oscillateur $\int$ d'une raie d'absorption correspondant à la transition dipolaire électrique entre le niveau fondamental F et une composante E d'un niveau excité est donnée par :

$$\int = \frac{8\pi\, mc}{h}\ \sigma\ \frac{1}{g_F}\ \sum_q\ |\ \langle F\ |\ D_q^{(1)}\ |\ E\rangle\ |^2$$

où σ est le nombre d'onde de la transition, g_F la dégénérescence du niveau fondamental.

Si $r_j\ \theta_j\ \varphi_j$ sont les coordonnées sphériques d'un électron j, l'opérateur $D_q^{(k)}$ est défini par :

$$D_q^{(k)} = [4\pi\ /\ (2k+1)]^{\frac{1}{2}}\ \sum_j\ r_j^k\ Y_{kq}(\theta_j,\varphi_j)$$

Y_{kq} étant une harmonique sphérique. Dans l'expression de la force d'oscillateur q représente la polarisation de la lumière incidente.

L'opérateur $D_q^{(1)}$ étant impair, les éléments de matrice calculés à l'intérieur d'une configuration sont nuls d'après la règle de Laporte. On doit donc introduire dans les fonctions d'onde

$\sum_M \langle 4f^n\ SLJM \mid a_M$ et $\sum_{M'} a'_{M'} \mid 4f^n\ S'L'J'M' \rangle$ les états provenant de configurations de parité opposée à $4f^n$ pour obtenir des éléments de matrice non nuls.

Ce mélange de la configuration $4f^n$ avec l'ensemble des configurations de parité opposée est possible grâce à la partie impaire du champ cristallin. Les termes impairs de l'hamiltonien du champ cristallin sont rassemblés dans le développement en fonction des opérateurs tensoriels $D_p^{(t)}$ d'ordre t impair :

$$V = \sum_{tp} A_{tp}\ D_p^{(t)}$$

Les coefficients A_{tp} (t impair) et A_{kq} (k pair) ont même définition et ne dépendent que de la structure du cristal.

Au second ordre des perturbations, les fonctions d'onde des niveaux F et E s'écrivent :

$$\langle F| = \sum_M \left[\langle 4f^n\ SLJM| - \sum_K \frac{\langle 4f^n\ SLJM|V|K\rangle\langle K|}{E(4f^n\ SLJM) - E(K)} \right] a_M$$

$$|E\rangle = \sum_{M'} a'_{M'} \left[|4f^n\ S'L'J'M'\rangle - \sum_K \frac{|K\rangle\langle K|V|4f^n\ S'L'J'M'\rangle}{E(4f^n\ S'L'J'M') - E(K)} \right]$$

où les états K intermédiaires correspondent aux configurations $4f^{n-1}\ n'\ell'$ de parité opposée.

L'élément de matrice dipolaire électrique non nul peut s'écrire alors :

$$\langle F \mid D_q^{(1)} \mid E\rangle = -\sum_{MM'K} a_M\, a'_{M'} \quad \times$$

$$\left[\frac{\langle 4f^n SLJM|V|K\rangle\langle K|D_q^{(1)}|4f^n S'L'J'M'\rangle}{E(4f^n SLJM) - E(K)} + \frac{\langle 4f^n SLJM|D_q^{(1)}|K\rangle\langle K|V|4f^n S'L'J'M'\rangle}{E(4f^n S'L'J'M') - E(K)}\right]$$

Judd ([6]) et Ofelt ([7]) utilisent l'approximation qui consiste à remplacer les différences d'énergie par une différence d'énergie moyenne $\Delta(n'\ell')$ pour chaque configuration $4f^{n-1}n'\ell'$, puis à employer les relations de fermeture. Ils trouvent finalement une expression de l'élément de matrice cherché à l'aide d'un opérateur tensoriel $U^{(\lambda)}$:

$$\langle F \mid D_q^{(1)} \mid E\rangle = \sum_{t,p,\lambda_{pair}} [\lambda]\,(-1)^{p+q} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} A_{tp}\, \Xi(t,\lambda) \quad \times$$

$$\sum_{MM'} a_M a'_{M'}\,(-1)^{S+L'-M+\lambda}\,[J]^{\frac{1}{2}}[J']^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L & \lambda & L' \\ J' & S & J \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & p+q & M' \end{pmatrix} \langle 4f^n SL\|U^{(\lambda)}\|4f^n S'L'\rangle$$

avec :

$$\Xi(t,\lambda) = 2 \sum_{n'\ell'} [\ell][\ell']\,(-1)^{\ell+\ell'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ \ell & \ell' & \ell \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \ell & 1 & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & t & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \times$$

$$\langle n\ell \mid r \mid n'\ell'\rangle\langle n\ell \mid r^t \mid n'\ell'\rangle \,/\, \Delta(n'\ell')$$

On peut rendre compte de l'existence des modes vibrationnels en remplaçant V par :

$$V' = \sum_{t,p} \left(A_{tp} + \sum_i \frac{\partial A_{tp}}{\partial Q_i} Q_i\right) D_p^{(t)}$$

où Q_i sont les déplacements relatifs aux modes normaux de vibration. La contribution des raies vibrationnelles aux intensités se met alors

sous la même forme que celle des raies à zéro-phonon en remplaçant A_{tp} par un coefficient tenant compte des éléments de matrice vibrationnels.

III.2.2 Méthode de calcul des forces d'oscillateur.

Le calcul a priori des quantités $T_{\lambda tp} = A_{tp} \cdot \Xi(t,\lambda)$ est extrêmement délicat. Même si on se limite au modèle des charges ponctuelles, l'évaluation des coefficients A_{tp} à partir de la structure du cristal est soumise aux incertitudes sur la position des ions ; or ces coefficients sont souvent très sensibles à de légères déformations de la maille. De plus la détermination des quantités $\Xi(t,\lambda)$ nécessite la connaissance des intégrales radiales $\langle n\ell|r|n'\ell'\rangle$ et $\langle n\ell|r^t|n'\ell'\rangle$ dont le calcul dans le cas de l'ion libre demeure un problème difficile.

Aussi a-t-on avantage à employer les quantités $T_{\lambda tp}$ comme paramètres phénoménologiques. La quantité $B = |\langle F|D_q^{(1)}|E\rangle|^2$ directement accessible à l'expérience se met alors sous la forme :

$$B = \left| \sum_{\substack{SLJM \\ S'L'J'M'}} a_{SLJM}\, a'_{S'L'J'M'} \sum_{\lambda tp} T_{\lambda tp} \times f(4f^n, SLJM, S'L'J'M', \lambda tp\ q) \right|^2$$

$q = 0, \pm 1$ correspond aux polarisations π , σ de la lumière incidente, et $f(4f^n, SLJM, S'L'J'M', \lambda tp\ q)$ est une fonction calculable par les techniques standard des opérateurs tensoriels.

La force d'oscillateur relative à la transition dipolaire magnétique entre niveaux F et E de la configuration $4f^n$ est donnée par :

$$f_m = \frac{\pi}{3\hbar mc}\,\sigma \left| \sum_{\substack{SLJM \\ S'L'J'M'}} a_{SLJM}\, a'_{S'L'J'M'} \langle 4f^n SLJM | L_z + 2S_z | 4f^n S'L'J'M' \rangle \right|^2$$

Mis à part le cas de la transition $^7F_1 \leftrightarrow {}^5D_0$ de l'ion Eu^{3+}, les probabilités de transition dipolaires magnétiques sont très faibles devant les probabilités de transition dipolaires électriques pour les lanthanides. Nous avons vérifié par des calculs particuliers que les forces d'oscillateur des transitions dipolaires magnétiques de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ sont 10^3 à 10^4 fois plus faibles que celles des transitions dipolaires électriques (ARTICLE V).

Quant aux transitions quadrupolaires électriques, beaucoup plus faibles d'ailleurs que les transitions dipolaires électriques, elles ont la même dépendance angulaire que celles-ci pour $\lambda = 2$ et elles sont donc prises en compte par les paramètres T_{2tp}.

L'étude paramétrique consiste à rechercher les valeurs des paramètres $T_{\lambda tp}$ (6 paramètres dans le cas de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$) rendant compte au mieux des forces d'oscillateur expérimentales. Un tel problème revient à minimiser une fonction des paramètres et des données. Nous avons utilisé la méthode du simplexe non linéaire programmé par D. Taupin sur l'ordinateur UNIVAC 1108 d'Orsay. Différents essais nous ont montré que la meilleure fonction à minimiser était la fonction

$$\sum \left[(B_{calc} - B_{exp}) / (B_{calc} + B_{exp}) \right]^2$$

qui présente l'avantage d'une sensibilité égale suivant les valeurs relatives de B.

Les éléments de matrice sont calculés au moyen d'un programme composé au Laboratoire Aimé Cotton ([58]). Tous les calculs, éléments de matrice et optimisations, ont été opérés sur l'ordinateur UNIVAC 1108 du centre d'Orsay (ARTICLE V).

III.2.3 Probabilités de transition et durées de vie radiatives.

La probabilité de transition dipolaire électrique d'un niveau i à un niveau j, de nombre d'onde σ_{ij} est donnée par la relation :

$$A_{ij} = \frac{32\,\pi^3\,e^2 n^2}{h}\;\sigma^3\,\frac{1}{g_i}\sum_q |\langle i|D_q^{(1)}|j\rangle|^2$$

où g_i est la dégénérescence du niveau excité i. A partir des valeurs des paramètres $T_{\lambda tp}$ obtenues par optimisation sur les forces d'oscillateur de raies d'absorption on peut calculer directement toutes les probabilités de transition entre tous les niveaux cristallins de la configuration $4f^n$ en utilisant la formule donnant les quantités B. Cette méthode a été employée dans le cas de l'ion Pr^{3+} et nous avons mis au point un programme de calcul automatique des probabilités de transition dans les polarisations π et σ. Certaines ont été comparées directement aux mesures d'intensité des raies de fluorescence (ARTICLE VI).

La durée de vie radiative τ_R^i pour un niveau i est alors donnée par la relation :

$$1/\tau_R^i = \sum_{j\neq i} A_{ij}$$

où les probabilités A_{ij} sont relatives aux transitions du niveau i

vers tous les niveaux cristallins de moindre énergie. Les durées de vie radiatives ainsi calculées sont à comparer directement aux durées de vie de fluorescence des niveaux considérés. Dans cette confrontation il faut bien entendu tenir compte des erreurs qui peuvent intervenir à toutes les étapes de cette démarche semi-empirique (ARTICLE VI).

III.2.4 Influence des vibrations du réseau sur la probabilité de désexcitation radiative.

L'effet des vibrations de la matrice sur les probabilités de transition radiatives des ions terre rare se traduit par une variation en fonction de la température des intensités des raies électroniques pures et des raies d'origine vibrationnelle, aussi bien en absorption qu'en fluorescence.

Dès 1959, MARKHAM ([49]) a montré que, dans l'approximation de Condon, une variation de la température modifie les intensités relatives des transitions vibrationnelles et de la transition à zéro-phonon correspondante, mais n'affecte pas l'intensité globale de l'ensemble de ces transitions. Dans cette approximation, la durée de vie radiative d'un niveau est donc indépendante de la température.

Or expérimentalement nous avons observé des variations de ces durées de vie radiatives (ARTICLES VI et VII), variations qui ne peuvent être interprétées qu'en sortant du cadre de l'approximation de Condon. Nous avons constaté de plus que les transitions intervenant dans ces désexcitations radiatives sont essentiellement des transitions entre niveaux de spin S différents, donc seulement permises par le couplage

spin-orbite et le champ cristallin. Ainsi le niveau $^1D_2$ de l'ion Pr^{3+} se désexcite radiativement surtout vers des niveaux triplets ($S = 1$), et l'ensemble des transitions issues du niveau $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} se font vers les niveaux ^7F_J .

Nous avons donc repris le formalisme de PRYCE (^{50}) qui concerne les transitions dont l'interdiction est levée par les vibrations du réseau. Son point de départ consiste à introduire dans les fonctions d'onde les termes linéaires en Q_k , valeur des déplacements du noyau relatifs aux modes normaux impairs du réseau. Le problème est ensuite traité d'un point de vue classique. A l'élement de matrice qui est calculé par la théorie de Judd-Ofelt et qui est indépendant de la température s'ajoute un élément de matrice de la forme :

$$\sum_k Q_k \left[\left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial Q_k} \middle| D_q^{(1)} \middle| \varphi' \right\rangle + \left\langle \varphi \middle| D_q^{(1)} \middle| \frac{\partial \varphi'}{\partial Q_k} \right\rangle \right]$$

avec $\langle \varphi | \equiv \langle 4f^n \; SLJM |$ et $| \varphi' \rangle \equiv | 4f^n \; S'L'J'M' \rangle$

Le traitement est développé dans l'ARTICLE VI. Les vibrations induisent une probabilité radiative totale $W_v(T)$ relative à un niveau donné, que l'on peut écrire :

$$W_v(T) = \frac{32 \pi^3 n^2}{h} \frac{1}{g} \int_0^\infty \Lambda(\omega) \coth \left(\frac{h\omega}{2kT} \right) d\omega$$

où $\omega/2\pi$ est la fréquence des vibrations. La fonction $\Lambda(\omega)$ représente le couplage entre l'électron et les vibrations ; son calcul "a priori" est évidemment impossible et nous avons fait l'approximation d'une fonction $\Lambda(\omega)$ rectangle, limitée par les fréquences angulaires ω_1 et ω_2 qui encadrent approximativement le spectre de phonons de

la matrice. Dans ces conditions, si W_S est la probabilité de transition radiative "statique", la probabilité radiative totale peut être représentée en fonction de la température par une courbe $W_R(T)$:

$$W_R(T) = W_S + W_v(T)$$

que l'on compare par une méthode de moindres carrés à la courbe expérimentale en optimisant le paramètre $W_v(0)$, probabilité de transition induite par les vibrations à $T = 0$ K . L'application de cette méthode au niveau $^1D_2$ de l'ion Pr^{3+} et au niveau $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} ne permet pas d'aller au delà de l'approximation d'une fonction $\Lambda(\omega)$ rectangle si l'on tient compte des incertitudes expérimentales [ARTICLES VI et VII] .

III.3 Processus non radiatifs.

Deux processus sont possibles pour la désexcitation d'un ion paramagnétique en faible concentration dans un cristal : ou bien la fluorescence, c'est-à-dire une émission radiative, ou bien le passage non radiatif d'un niveau à l'autre, l'énergie excédentaire étant cédée aux vibrations du réseau par l'intermédiaire du noyau. Or les probabilités de transition non radiatives sont d'autant plus importantes que la différence d'énergie entre le niveau considéré et le niveau immédiatement inférieur (gap) est plus faible. Ceci explique que très peu de niveaux des ions terre rare soient fluorescents.

Il est commode de différencier les phénomènes non radiatifs en fonction de l'ordre de grandeur du gap ΔE :

a) Lorsque ΔE est de l'ordre de grandeur des énergies $\hbar\omega$ des phonons appartenant au spectre de vibrations de la matrice ($\Delta E/hc \lesssim 200$ à 700 cm^{-1} selon les cristaux), les phénomènes de relaxation sont très rapides ($\lesssim 10^{-8}$ s) et prépondérants. Ils se rapprochent de ceux qui assurent la relaxation spin-réseau en résonance paramagnétique.

b) Lorsque ΔE est notablement supérieur aux énergies les plus élevées des vibrations du réseau ($\Delta E/hc \simeq 1000$ à 4000 cm^{-1}), les transitions non radiatives sont assurées par des émissions à plusieurs phonons de probabilité comparable à celle des transitions radiatives.

c) Les processus multiphonon ne peuvent plus intervenir pour des gaps très importants ($\Delta E/hc \simeq 10\ 000\ cm^{-1}$) . Les niveaux correspondants sont toujours fluorescents et en principe leur rendement quantique est égal à 1 . Cependant pour certains ions terre rare, des désexcitations non radiatives sont possibles par l'intermédiaire d'un état de transfert de charge, d'une configuration proche autre que $4f^n$, etc ...

Nous allons développer ces différents cas en précisant leurs implications dans la cinétique de désexcitation des ions et dans le comportement des durées de vie avec la température.

III.3.1 Peuplement thermique de niveaux excités.

Pour les ions terre rare les séparations entre niveaux cristallins voisins appartenant à un même multiplet $^{2S+1}L_J$ (de quelques cm^{-1} à quelques centaines de cm^{-1}) ou quelquefois à un même terme ^{2S+1}L , ont des énergies du même ordre de grandeur que les énergies du spectre de vibration de la matrice. La relaxation entre ces niveaux est extrê-

mement rapide ($< 10^{-8}$ s) et permet, à une température donnée, l'établissement d'un équilibre de Boltzmann, à partir du niveau métastable caractérisé en général par un gap de qualques milliers de cm^{-1} .

Montrons ce phénomène sur un système à deux niveaux excités non dégénérés 1 et 2, le niveau 1 métastable et le niveau 2 se désexcitant très rapidement sur le niveau 1 par un processus non radiatif (fig. 7). La probabilité W_{NR} d'un tel processus est très grande devant les probabilités de désexcitation W_1 et W_2 des niveaux 1 et 2 vers tous les niveaux d'énergie moindre que le niveau métastable . A la température T , il existe une probabilité d'excitation thermique du niveau 1 vers le niveau 2 égale à $W_{NR}\ e^{-\Delta E/kT}$ où ΔE est la différence d'énergie entre les deux niveaux.

La cinétique du système après excitation sur le niveau 2 est décrite par la variation des populations n_1 et n_2 en fonction du temps. L'émission induite étant négligeable, n_1 et n_2 sont données par le système d'équations différentielles :

$$\begin{cases} \dfrac{dn_1}{dt} = -\left[W_1 + W_{NR}\ e^{-\Delta E/kT}\right] n_1 + W_{NR}\, n_2 \\ \dfrac{dn_2}{dt} = W_{NR}\ e^{-\Delta E/kT}\, n_1 - (W_2 + W_{NR})\, n_2 \end{cases}$$

Dans le cas du régime permanent d'excitation, on a un équilibre de Boltzmann des populations des deux niveaux en négligeant W_1 devant W_{NR} :

$$n_2 / n_1 = e^{-\Delta E/kT}$$

Après une excitation pulsée très rapide (temps $t = 0$, $n_2 = 1$) les

populations n_1 et n_2 sont données par :

$$n_1 = \frac{e^{-Wt} - e^{-W't}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \qquad n_2 = \frac{e^{-\Delta E/kT} \cdot e^{-Wt} + e^{-W't}}{1 + e^{-\Delta E/kT}}$$

avec

$$W = \frac{W_1 + W_2 e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \qquad W' = W_{NR}(1 + e^{-\Delta E/kT})$$

Ces résultats sont obtenus en tenant compte des approximations W_1 , $W_2 << W_{NR}$. Dans ces conditions $W' >> W$, et le déclin des fluorescences est donné par :

$$n_1 = \frac{e^{-Wt}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \qquad n_2 = \frac{e^{-\Delta E/kT} \cdot e^{-Wt}}{1 + e^{-\Delta E/kT}}$$

Nous mettons ainsi en évidence deux propriétés importantes :

a) La probabilité effective W , qui est l'inverse de la durée de vie τ de la fluorescence du niveau 1 (que l'on mesure), est égale à la somme des probabilités W_1 et W_2 pondérées par les facteurs de répartition de Boltzmann.

b) Au fur et à mesure que la température augmente, la fluorescence du niveau 2 apparaît selon la loi de Boltzmann et la durée de vie du niveau 2 est égale à celle du niveau 1.

Ces résultats sont généralisables à un système de n niveaux 1, 2, ...i, ...n de dégénérescence g_i , d'énergie croissante E_i et de probabilité W_i vers tous les niveaux d'énergie moindre que le niveau métastable 1 . La population normalisée du niveau i s'écrit en régime permanent :

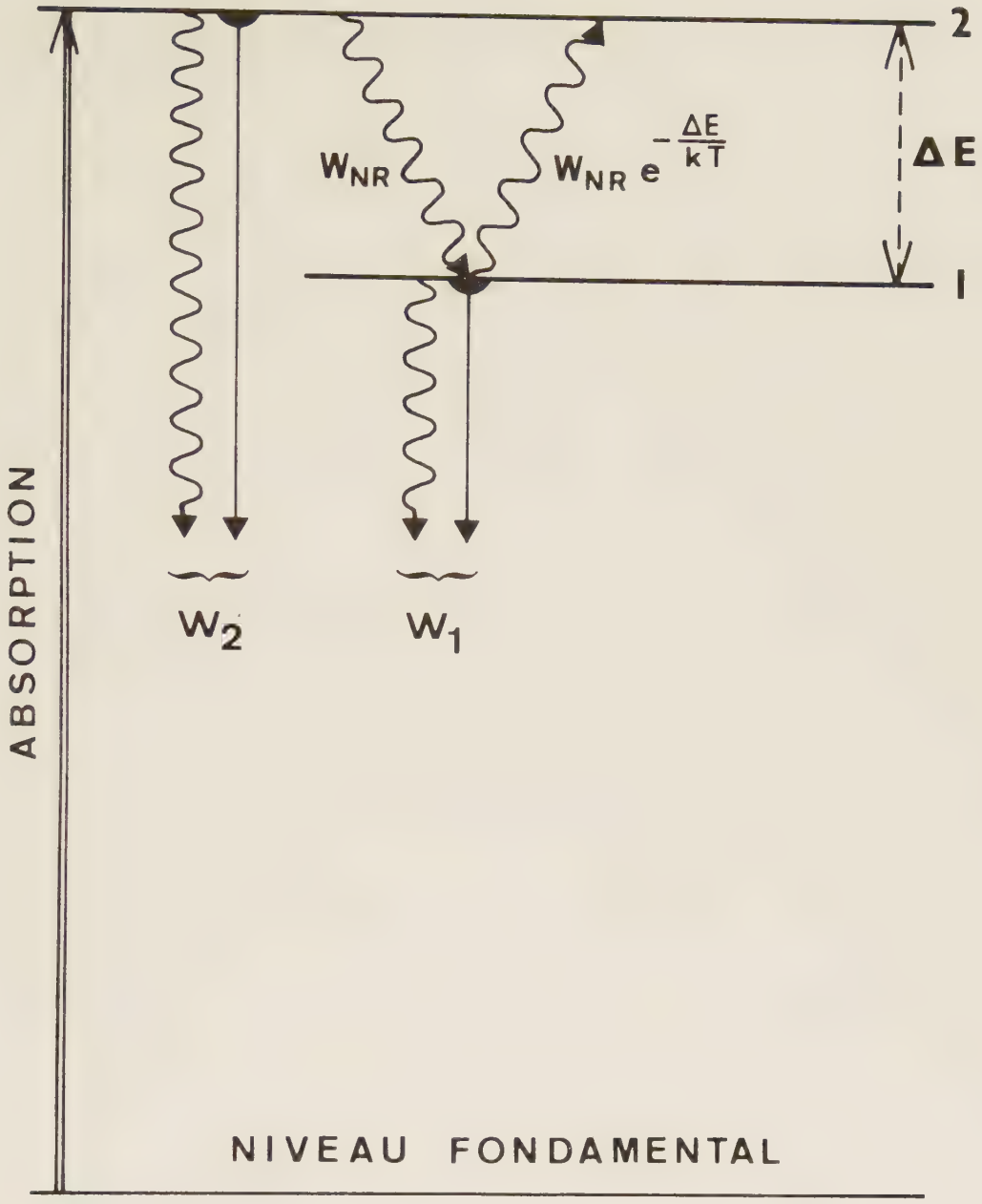


Fig. 7 : Schéma du système à deux niveaux en équilibre thermique à la température T; ΔE est la différence d'énergie entre les deux niveaux, W_{NR} est la probabilité de transition non radiative $2 \longrightarrow 1$, W_1 et W_2 sont les probabilités de désexcitation vers les niveaux qui ont une énergie moindre que le niveau métastable 1.

$$n_i = g_i \; e^{-\frac{E_i - E_1}{kT}} \Big/ \sum_{j=1}^{n} g_j \; e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}} \qquad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{n} n_i = 1$$

et la durée de vie effective τ de la fluorescence du niveau 1 est donnée par la formule :

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^{n} g_i \, W_i \; e^{-\frac{E_i - E_1}{kT}} \Big/ \sum_{i=1}^{n} g_i \; e^{-\frac{E_i - E_1}{kT}}$$

Si l'on distingue les parties radiative et non radiative de W_i, les durées de vie effectives τ_R^{eff} et τ_{NR}^{eff} correspondantes sont données par une formule identique en fonction des probabilités W_R^i et W_{NR}^i. Il est très important de noter que W_R^i et W_{NR}^i sont définis comme étant les probabilités de désexcitation radiative et non radiative du niveau i vers tous les niveaux ayant une énergie inférieure à celle du niveau métastable 1. Des études respectives de τ_R^{eff} et τ_{NR}^{eff}, on déduit la durée de vie effective τ que l'on compare directement à l'expérience :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R^{eff}} + \frac{1}{\tau_{NR}^{eff}}$$

La durée de vie radiative effective τ_R^{eff} du niveau $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} a ainsi pu être déterminée à partir des valeurs calculées de W_R^i pour tous les niveaux cristallins des termes ^3P_J et $^1I_6$. Par confrontation avec les résultats expérimentaux, nous avons pu étudier de manière détaillée τ_{NR}^{eff} et obtenir la probabilité $W_{NR}(T)$ du niveau $^3P_0$ (ARTICLE VI). Dans le cas des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ de l'ion Eu^{3+}, nous avons pu étudier, en faisant certaines hypothèses,

la durée de vie non radiative effective τ_{NR}^{eff} et nous en avons déduit les valeurs W_{NR}^{i} des différents niveaux cristallins (ARTICLE VII).

III.3.2 Processus multiphonon.

Kiel ([13]), en 1964, a développé l'idée que les transitions non radiatives apparaissant entre des états ioniques séparés par un intervalle de fréquence notablement supérieur aux fréquences les plus élevées de vibration du réseau, peuvent être attribuées à une émission multiphonon. Ce processus provient de la modulation par les vibrations du réseau du champ cristallin local. Il peut être décrit par un développement en série de l'énergie V d'interaction entre l'ion et le réseau en fonction des déplacements Q_j du noyau autour de la position d'équilibre, correspondant aux modes normaux de vibration du cristal :

$$V = V_{équil} + \sum_{j} V'_j \, Q_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} V''_{jk} \, Q_j \, Q_k + \ldots$$

Les dérivées du champ cristallin V'_j , V''_{jk} ... impliquent des opérateurs connectant des états électroniques. Les déplacements Q_k contiennent des opérateurs création et annihilation de phonons. Les probabilités de transition multiphonon M_p entre états électroniques i et f avec création de p phonons sont données par :

$$M_p = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\substack{j,k \ldots \ell \\ m_1 \ldots m_{p-1}}} \frac{\langle f, p_\ell + 1 | V'_\ell Q_\ell | m_{p-1}, p_\ell \rangle \ldots \langle m_1, p_j + 1 | V'_j Q_j | i, p_j \rangle}{[E_{m_{p-1}} + \hbar(\omega_1 + \ldots + \omega_{p-1}) - E_i] \ldots [E_{m_1} + \hbar\omega_j - E_i]} \right|^2$$

$$\times \; \delta[E_f + \hbar(\omega_1 + \ldots + \omega_p) - E_i]$$

où les sommes sont faites sur tous les modes de phonon j et sur tous

les états intermédiaires m . L'évaluation de M_p est difficile du fait des nombreuses inconnues, telles que la valeur des composantes effectives du champ cristallin et les propriétés des modes vibrationnels. Quant aux propriétés de symétrie qui, déjà, interviennent très peu pour les raies vibrationnelles ([51-52])(ARTICLE IV), elles sont certainement relativement peu importantes dans ces processus. Aussi la meilleure approche que l'on ait de ces phénomènes est l'étude de la variation des probabilités en fonction de la température et du gap correspondant ([15])([18]) :

a) Dépendance en température : la probabilité d'émission de p_i phonons de même énergie $\hbar\omega_i$ est donnée par

$$W_{NR}(T) = W_{NR}^{O}(\overline{n_i} + 1)^{p_i}$$

où W_{NR}^{O} est la probabilité à $T = 0$ K , dont nous avons donné l'expression théorique M_p . La quantité $\overline{n_i}$ est le nombre d'occupation moyen du $i^{ème}$ mode vibrationnel (Bose-Einstein), qui s'écrit :

$$\overline{n_i} = [\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1]^{-1}$$

où $\hbar\omega_i$ est l'énergie du $i^{ème}$ mode de vibration. La conservation de l'énergie suppose que $p_i \hbar\omega_i = \Delta E$, ou ΔE est le gap du niveau considéré.

Dans nos études, nous n'avons considéré que les processus "directs" impliquant des phonons de même fréquence. Cependant des processus plus complexes pourraient intervenir. Considérons par exemple le cas où p_1 phonons de mode 1 et p_2 phonons de mode 2 sont créés (ou absorbés)

dans la désexcitation :

$$p_1 \hbar\omega_1 \pm p_2 \hbar\omega_2 = \Delta E$$

La dépendance en température serait alors donnée par :

$$W_{NR}(T) = W_{NR}^{0}(\overline{n_1} + 1)^{p_1} (\overline{n_2} + b)^{p_2}$$

avec $b = 1$ pour l'émission des p_2 phonons (signe +)

et $b = 0$ pour l'absorption des p_2 phonons (signe -) .

La précision insuffisante des résultats expérimentaux ne permet pas de déterminer si ces derniers processus interviennent réellement, et les mesures ont toujours été interprétées par des processus directs (ARTICLES VI et VII). Ceux-ci sont identifiés par minimisation de l'écart quadratique moyen entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques, en faisant varier le nombre p de phonons, le gap ΔE et la probabilité W_{NR}^{0} . La minimisation utilise la méthode du simplex non linéaire programmée à l'UNIVAC 1108 d'Orsay.

b) Variation de W_{NR}^{0} en fonction du gap : elle est la conséquence de la convergence des termes du développement des perturbations. Dans un cristal donné, un processus à p phonons est moins probable que celui à $(p-1)$ phonons :

$$M_p / M_{p-1} = \varepsilon$$

ε étant de l'ordre de 0,05 à 0,1 . Par conséquent

$$M_p \simeq A\, \varepsilon^p \simeq A\, e^{\frac{\text{Log } \varepsilon}{\hbar\omega_M} \Delta E}$$

en admettant que $p \simeq \Delta E / \hbar\omega_M$

où ω_M est la fréquence angulaire de coupure du spectre de phonon. Donc la variation de W_{NR}^{O} en fonction de ΔE est très approximativement :

$$W_{NR}^{O} \simeq C\, e^{-\alpha\, \Delta E}$$

où C et α sont des constantes caractéristiques du cristal. Mais cette dépendance, grossièrement vérifiée ([18]), demeure qualitative et ne tient pas compte des propriétés de chaque ion et de chaque niveau électronique.

III.3.3 Processus non radiatif par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge.

L'énergie de la bande de transfert de charge est le plus souvent élevée, de l'ordre de 5-6 eV pour les ions lanthanides triplement ionisés placés dans un cristal. Cependant, comme cette bande correspond à des transferts d'électrons entre l'ion et les coordinats (ligandes), son énergie est reliée aux processus d'oxydo-réduction photochimiques. Pour certains ions terre rare, on peut lier l'existence d'états d'ionisation + 2 et + 4 stables à une relative stabilité des couches $4f^0$ (vide), $4f^7$ (à demi-complète) et $4f^{14}$ (complète). Il en résulte que les ions Ce^{3+} ($4f^1$) et Tb^{3+} ($4f^8$) s'oxydent plus aisément que les autres ions terre rare en ions Ce^{4+} et Tb^{4+}, et que les ions Eu^{3+} ($4f^6$) et Yb^{3+} ($4f^{13}$) se réduisent facilement en ions Eu^{2+} et Yb^{2+}. Cela signifie que le transfert des électrons depuis des coordinats (ions O^{--} dans la matrice $LaAlO_3$) vers l'ion Eu^{3+} demande une énergie moins élevée que pour les autres ions terre rare, Pr^{3+} par exemple. De manière générale la

bande de transfert de charge relative à l'ion Eu^{3+} dans des matrices contenant de l'oxygène est située à basse énergie, et on l'utilise couramment pour exciter fortement la fluorescence rouge de l'ion Eu^{3+}.

En particulier la bande de transfert de charge de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ a un maximum à la longueur d'onde 3 250 Å. Blasse, qui avait proposé un modèle pour expliquer qualitativement la variation en fonction de la matrice de la température du bloquage de la fluorescence ("quenching") ([28]), a appliqué ce modèle au niveau $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ ([59]).

Le diagramme des énergies en fonction de la coordonnée de configuration, proposé par Blasse, est représenté sur la figure 8 pour un mode de vibration d'énergie $\hbar\omega$ de coordonnée normale q. Les paraboles $\omega^2 q^2/2$ sont identiques pour tous les multiplets de la configuration $4f^6$ que nous avons reportés. L'état de transfert de charge (E.T.C.) est figuré par une parabole en traits discontinus. Ce diagramme très schématique permet d'expliquer les trois processus non radiatifs que Blasse a pu mettre en évidence pour l'ion Eu^{3+} dans la matrice $LaAlO_3$:

a) un processus non radiatif indépendant de la température ($B \rightarrow C \rightarrow A$). Lorsqu'on excite sur la bande de transfert de charge, une partie de l'énergie passe directement en C et de là vers les multiplets ^7F_J en A, en se transformant en vibrations du réseau. Ceci explique que le rendement quantique de la bande de transfert de charge n'est que de 15% à basse température. L'autre partie de l'énergie absorbée est transférée sur les niveaux ^5D_J par l'intermé-

diaire de l'état de transfert de charge $(B \rightarrow D \rightarrow E)$ ou directement par cascade.

b) un processus non radiatif $(D \rightarrow C \rightarrow A)$ avec une énergie d'activation $\Delta E = 0{,}15$ eV $(\simeq 1\,200\ cm^{-1})$. Pour une même excitation de la bande de transfert de charge, l'intensité de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} décroît avec la température :

$$I / I_0 = 1 / (1 + A\, e^{-\Delta E/kT})$$

c) un processus non radiatif $(E \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow A)$ depuis le niveau $^5D_0$ vers l'état de transfert de charge qui se désexcite alors sur les multiplets ^7F_J. L'énergie d'activation $\Delta E_0 = 1{,}1$ eV $(\simeq 9\,000\ cm^{-1})$ correspond au saut d'énergie $E \rightarrow D$. Vers 450 K, la durée de vie du niveau $^5D_0$ décroît très rapidement quand la température croît.

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_C} = W_{ETC}\, e^{-\Delta E_0/kT}$$

Cette relation exprime que la probabilité de transfert non radiatif vers les multiplets ^7F_J par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge suit la loi d'Arrhénius.

Nous avons approfondi ce dernier phénomène en observant la dépendance en température des durées de vie des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ (ARTICLE VII). D'après le modèle de Blasse on doit aussi s'attendre à une chute de ces durées de vie correspondant à des énergies d'activation ΔE_1 et ΔE_2 du même ordre de grandeur que ΔE_0 $(E \rightarrow D)$. De même, toujours d'après ce modèle, la probabilité W_{ETC} de désexcitation $(D \rightarrow C \rightarrow A)$ de l'état de transfert de charge vers les multiplets ^7F_J doit rester du même ordre pour les trois niveaux $^5D_0$, $^5D_1$ et $^5D_2$.

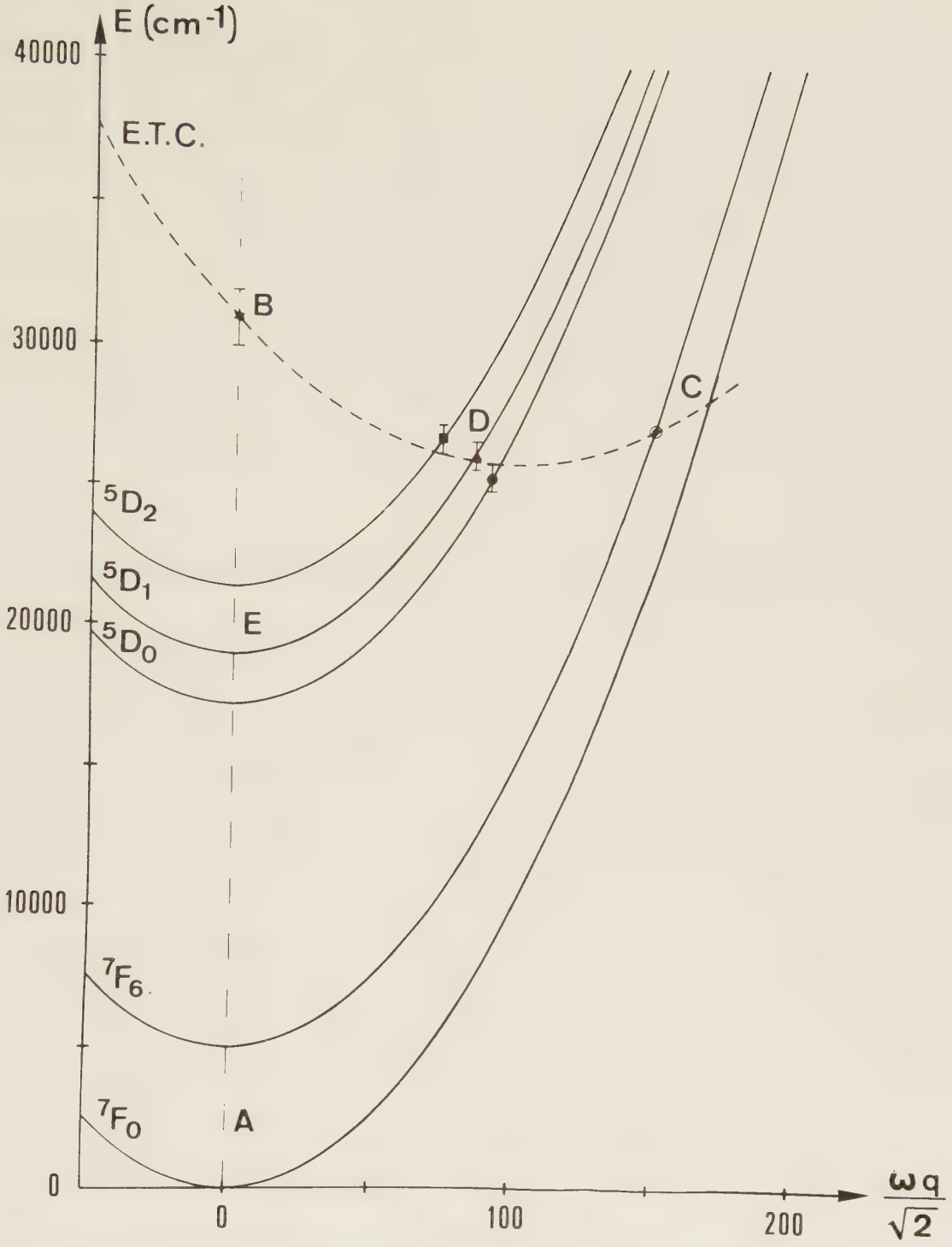


Fig. 8 : Diagramme de la coordonnée de configuration proposé par Blasse pour l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$, pour un mode de vibration d'énergie $\hbar\omega$ de coordonnée normale q. Les paraboles $\omega^2 q^2/2$ sont identiques pour tous les niveaux reportés de la configuration $4f^6$. L'état de transfert de charge (E.T.C.) est figuré par une parabole passant au mieux par les points expérimentaux: maximum de la bande de tranfert de charge ★, énergies d'activation des niveaux $^5D_0$ ●, $^5D_1$ ▲, $^5D_2$ ■ (Delsart), énergies d'activation D⟶C ◉ (Blasse).

CHAPITRE IV

SYNTHESE DES RESULTATS

IV.1 Probabilités de transition radiatives et non radiatives de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$.

Pour étudier les phénomènes radiatifs et non radiatifs relatifs aux niveaux du visible de l'ion Pr^{3+} (multiplets $^1D_2$, ^3P_J et $^1I_6$), nous avons procédé par étapes successives notées sur l'ensemble de l'organigramme (tableau A p. 7) : il a fallu d'abord vérifier l'application du traitement paramétrique de Judd-Ofelt à l'interprétation des intensités des raies d'absorption et de fluorescence (ARTICLE V). La comparaison des durées de vie radiatives calculées et des durées de vie mesurées a nécessité ensuite une bonne connaissance du phénomène de peuplement thermique des niveaux excités (ARTICLES I, II, III). Dans ces conditions nous avons pu interpréter la variation des durées de vie expérimentales en fonction de la température (ARTICLE VI).

IV.1.1 Intensités des raies d'absorption optique.

Nous avons mesuré avec l'appareillage décrit en II.2.2.a les forces d'oscillateur des raies d'absorption du visible, correspondant aux transitions (voir figure 11, p. 77) $^3H_4$ (0 cm^{-1}) → $^1D_2$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^1I_6$, $^3P_2$.

Pour les interpréter, nous avons procédé en deux temps : nous avons d'abord calculé, en utilisant la méthode de Judd et Ofelt (III.2.1, p.35), les éléments de matrice du dipôle électrique agissant entre les niveaux cristallins considérés. Puis nous avons interprété les forces de raies étudiées au moyen des paramètres $T_{\lambda tp}$ ajustables, en utilisant les fonctions d'onde des niveaux Stark (cristallins) obtenues dans le calcul du spectre énergétique : ce calcul (III.1.3, p.32), mené en traitant simultanément tous les effets relatifs à l'ion perturbé par le cristal, n'avait laissé place à aucune approximation dans le cadre de la théorie utilisée et l'écart quadratique moyen était égal à 23 cm^{-1} pour les 42 niveaux cristallins attribués parmi les 61 niveaux que compte la configuration $4f^2$ dans la symétrie D_3 ([38]).

On pouvait penser que les fonctions d'onde ainsi obtenues donnaient une représentation satisfaisante de chacun des niveaux cristallins. Il convient cependant de noter que le calcul des facteurs de séparation Zeeman ([41]) a révélé des divergences notables avec l'expérience ; toutefois la grande sensibilité des facteurs de séparation spectroscopique à de légères variations des coefficients des fonctions d'onde, ainsi que la désorientation des échantillons cristallins expliquent les divergences observées.

L'interprétation au moyen des 6 paramètres $T_{\lambda tp}$ des 18 forces d'oscillateur mesurées a conduit à des résultats satisfaisants (ARTICLE V) : en effet, les différences entre valeurs observées et calculées sont au plus égales aux erreurs expérimentales. Nous montrons ainsi la validité de cette méthode paramétrique pour les transitions entre niveaux Stark : la méthode paramétrique suivant la théorie de Judd-Ofelt n'a été en effet utilisée que pour les transitions entre multiplets $^{2S+1}L_J$, hormis quelques rares exceptions ([8])([60]).

Les valeurs des paramètres $T_{\lambda tp}$ (III.2.2., p. 38) obtenus en tenant compte de la mesure des concentrations étaient les suivantes à l'issue de la dernière optimisation:

$$T_{233} = A_{33}\,\Xi\,(3,2) = 11 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}$$
$$T_{433} = A_{33}\,\Xi\,(3,4) = -35 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}$$
$$T_{453} = A_{53}\,\Xi\,(5,4) = 45 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}$$
$$T_{653} = A_{53}\,\Xi\,(5,6) = -74 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}$$
$$T_{673} = A_{73}\,\Xi\,(7,6) = 5 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}$$
$$T_{676} = A_{76}\,\Xi\,(7,6) = 28 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}$$

Il faut noter que les valeurs de certains de ces paramètres (T_{673} , T_{676} et surtout T_{233}) se fixent assez mal dans l'optimisation par la méthode du simplex non linéaire (ARTICLE V).

IV.1.2 Calcul "a priori" des paramètres $T_{\lambda tp}$

Il était intéressant de comparer les résultats de l'étude paramétrique précédente à ceux d'un calcul "a priori". Les calculs a priori menés relativement à l'interprétation paramétrique du spectre énergé-

tique par la théorie du champ cristallin conduisent à de profondes divergences entre valeurs empiriques et calculées des paramètres B_k^q . Toutefois les rapports $B_k^q / B_k^{q'}$ où s'éliminent les intégrales radiales $\langle r^k \rangle$, ont des valeurs proches de celles données par la méthode paramétrique ([38]).

Dans le cas des intensités, nous avons calculé les rapports $T_{\lambda tp} / T_{\lambda' tp}$ pour lesquels le paramètre A_{tp} s'élimine, afin d'évaluer le degré de cohérence existant entre le calcul paramétrique qui rend compte des données expérimentales et les notions théoriques qui sont à l'origine des paramètres.

Nous avons été amenés à faire un certain nombre d'approximations dans le calcul des parties radiales de $T_{\lambda tp}$ (III.2.2, p. 38).

a) Supposant les configurations $4f^{n-1}\, n'\ell'$ dégénérées et très au-dessus de la configuration fondamentale $4f^n$, nous avons considéré comme égales toutes les différences d'énergie $\Delta(4f^{n-1}\, n'\ell' - 4f^n)$.

b) Pour les électrons g , dont aucune orbitale n'est occupée dans la configuration fondamentale on peut utiliser la relation de fermeture :

$$\sum_{n'} \langle 4f|r|n'g\rangle\langle n'g|r^t|4f\rangle = \langle 4f|r^{t+1}|4f\rangle$$

Mais pour les électrons d , nous avons dû faire la somme de $5d$ à $n'd$, tout en limitant pratiquement la série à $n' = 13$.

Le calcul des intégrales radiales a été fait par la méthode du potentiel paramétrique ([61]) en utilisant le critère HFGS qui minimise l'énergie totale moyenne. Les valeurs obtenues ont mené aux résultats

suivants :

$$\frac{T_{233}}{T_{433}} = \frac{\Xi\ (3,2)}{\Xi\ (3,4)} = +\ 1,5 \qquad \frac{T_{453}}{T_{653}} = \frac{\Xi\ (5,4)}{\Xi\ (5,6)} = +\ 1$$

que l'on peut comparer à l'expérience :

$$\frac{T_{233}}{T_{433}} = -\ 0,3 \qquad \frac{T_{453}}{T_{653}} = -\ 0,6$$

La divergence entre résultats empiriques et calculés, analogue à celle obtenue par Becker ([60]) sur l'ion Ho^{3+} dans YPO_4 , montre à quel point le milieu cristallin modifie les fonctions d'onde et les intégrales radiales. Il est donc illusoire à l'heure actuelle de chercher à dépasser l'aspect phénoménologique des paramètres $T_{\lambda tp}$.

Le succès de la méthode paramétrique, au contraire, permet l'extension de ce travail à l'étude des phénomènes radiatifs de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$.

IV.1.3 Probabilités de transition et durées de vie radiatives.

Nous avons calculé les probabilités pour les transitions dipolaires électriques, ainsi que les durées de vie radiatives des niveaux cristallins de l'ion Pr^{3+} à l'aide de la méthode décrite en III.2.3 (p. 40) à partir des valeurs des paramètres $T_{\lambda tp}$ déterminés (IV.1.1., p. 58). En ce qui concerne le niveau $^3P_0$ nous avons pu comparer les probabilités de transition ainsi calculées aux intensités des 12 raies les plus intenses du spectre de fluorescence visible. Les résultats sont satisfaisants (ARTICLE VI) et interprètent bien en particulier la forte

intensité de la raie de fluorescence 4 909 Å dans les deux polarisations π et σ .

Les durées de vie radiatives moyennes calculées sont de l'ordre de 70 µs pour les niveaux cristallins appartenant aux multiplets ^3P_J, 0,2 ms pour les niveaux de $^1I_6$, 0,8 ms pour les niveaux de $^1D_2$.

Les seules fluorescences à basse température sont celles du niveau $^3P_0$ et du niveau Stark le plus bas de $^1D_2$. La comparaison des durées de vie mesurées de ces fluorescences avec les durées radiatives calculées donne un rendement quantique de 0,45 pour ces deux niveaux à basse température.

IV.1.4 Probabilité de désexcitation radiative induite par les vibrations.

La présence d'un gap de 6 250 cm^{-1} rend peu probable une désexcitation multiphonon du multiplet $^1D_2$. Un rendement quantique proche de 1 serait donc plus vraisemblable que la valeur obtenue de 0,45. Il faut noter que le test sur les intensités des raies de fluorescence du niveau $^3P_0$ n'a pu être reproduit pour le multiplet $^1D_2$ à cause des intensités de fluorescence trop faibles.

Nous avons fait l'approximation d'une durée de vie purement radiative pour le niveau $^1D_2$ et nous avons interprété sa variation en fonction de la température par l'intervention d'une probabilité de transition radiative induite par les vibrations du réseau (III.2.4., p. 41) (ARTICLE VI). Les résultats sont satisfaisants pour une probabilité induite $W_v(0) = 1\ 000\ s^{-1}$ du même ordre de grandeur que la

probabilité statique $W_s = 2\ 000\ s^{-1}$. Remarquons qu'aucune autre hypothèse (processus multiphonon, peuplement thermique des 3 niveaux cristallins de $^1D_2$) ne permet d'interpréter correctement la variation de la durée de vie de fluorescence du multiplet $^1D_2$ en fonction de la température.

IV.1.5 Peuplement thermique des niveaux excités

Nous avons établi la prédominance de processus très rapides de transition non radiative à l'intérieur de l'ensemble des multiplets ^3P_J et $^1I_6$, à partir d'un certain nombre de données expérimentales :

a) Nous observons à température ordinaire, des raies de fluorescence, inexistantes à basse température, provenant des niveaux cristallins de $^3P_1$ (ARTICLE I). De plus le rapport des intensités des fluorescences des multiplets $^3P_1$ et $^3P_0$ varie en fonction de la température selon la loi de Boltzmann pour une différence d'énergie égale à celle qui existe entre ces niveaux (ARTICLE II).

b) En excitant le niveau $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} avec un laser à argon ionisé de forte puissance, nous observons à température ordinaire la fluorescence des niveaux cristallins du multiplet $^3P_2$ (ARTICLE III). Cela met en évidence un équilibre thermique au-dessus du niveau métastable $^3P_0$ s'étendant sur 1 800 cm^{-1}.

c) Nous avons montré la proportionnalité à toute température de l'intensité du spectre d'excitation monochromatique de la fluorescence du niveau $^3P_0$ avec l'intensité du spectre d'absorption correspondant. A basse température, ceci implique que les niveaux cristallins de $^3P_1$,

$^1I_6$ et $^3P_2$ se désexcitent rapidement en cascade vers le niveau $^3P_0$ (II.2.2.b, p. 16). A haute température cette proportionnalité est aussi observée pour la fluorescence du multiplet $^3P_1$, confirmant l'établissement de l'équilibre de Boltzmann (ARTICLES II et III).

d) Nous n'avons pu déceler expérimentalement les temps trop courts de transfert entre les niveaux $^3P_2$, $^1I_6$, $^3P_1$ et le niveau $^3P_0$ par les mesures de durées de vie.

Les processus non radiatifs intervenant dans ces désexcitations ont été évoqués au paragraphe III.2.1 (p. 35). Les différences d'énergie entre ces niveaux sont au maximum de 600 cm^{-1}, et correspondent à des fréquences inférieures à la fréquence de coupure du spectre de phonons de la matrice $LaAlO_3$ (environ 675 cm^{-1}) ([55]). La probabilité radiative totale effective $W_R^{eff} = 1/\tau_R^{eff}$ de l'ensemble des niveaux ^3P_J, $^1I_6$ en équilibre de Boltzmann a été calculée (III.2.1., p. 35) en fonction de la température. Par comparaison avec la durée de vie expérimentale τ que nous avons mesurée de 4,2 K à 650 K, nous avons obtenu la probabilité non radiative totale effective

$$W_{NR}^{eff} = 1/\tau - W_R^{eff} .$$

IV.1.6 Désexcitation multiphonon du niveau $^3P_0$.

Nous avons fait l'approximation de probabilités non radiatives depuis les multiplets $^3P_1$, $^1I_6$ et $^3P_2$, négligeables devant celle du niveau $^3P_0$, car elles correspondent à un ou deux phonons supplémentaires. La probabilité de désexcitation non radiative du niveau $^3P_0$ se déduit alors directement de W_{NR}^{eff} (ARTICLE VI). Sa variation

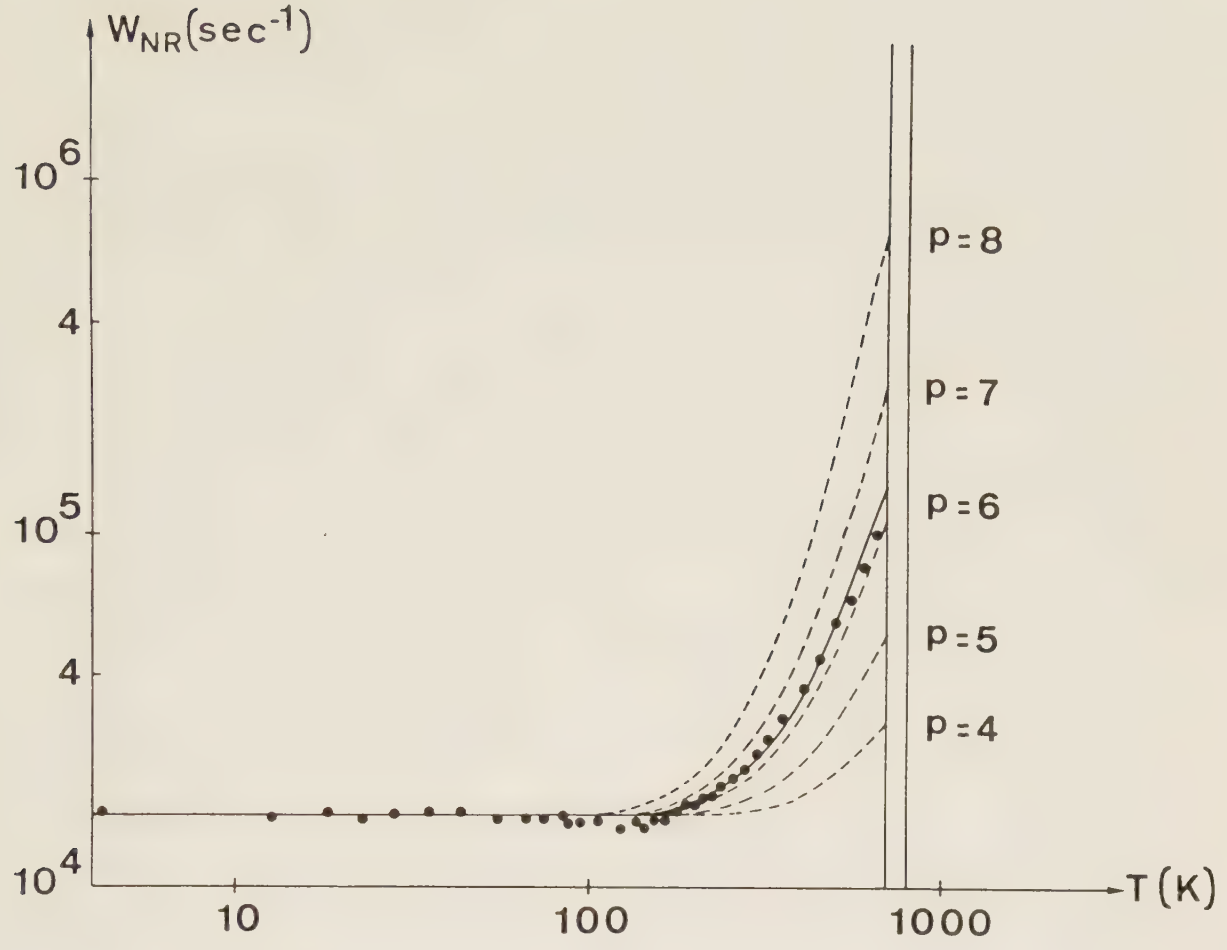


Fig. 9 : Dépendance en température de la probabilité de désexcitation non radiative du niveau $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$. Les courbes en trait discontinu sont les courbes théoriques pour une émission de p phonons pour un gap de 3750 cm^{-1}. La courbe en trait plein, correspondant à une émission de 6 phonons pour un gap de 3500 cm^{-1}, a été ajustée aux valeurs expérimentales pour la concentration 0,2% en ions Pr^{3+}. La température de transition de $LaAlO_3$ est entre 700 et 800 K (droites verticales).

en fonction de la température est portée sur la figure 9 : elle est interprétée de manière satisfaisante à l'aide d'un processus à 6 phonons d'environ 600 cm^{-1}, la différence d'énergie entre les niveaux $^3P_0$ et $^1D_2$ étant d'environ 3 750 cm^{-1} (ARTICLE VI).

L'attribution des phonons intervenant dans ce processus est délicat : en effet, le spectre de phonons de la matrice $LaAlO_3$ n'est pas connu en détail. Cependant divers travaux en absorption infrarouge ([55]), réflexion infrarouge ([32])([57]), diffusion Raman ([32])([37]) semblent montrer que la fréquence de coupure est située vers 675 cm^{-1} . Les fréquences de vibration de la matrice indiquées dans ces articles sont rassemblées dans la figure 10. Sur cette figure sont aussi répertoriées les fréquences obtenues par différence entre les fréquences des raies à zéro-phonon et celles des raies vibrationnelles des spectres de fluorescence des ions Pr^{3+} (ARTICLE IV) et Eu^{3+} (ARTICLE VII). On constate qualitativement l'absence de vibrations au voisinage de la fréquence 550 cm^{-1}. Aussi nous pouvons simplement affirmer que les phonons intervenant dans la désexcitation non radiative du niveau $^3P_0$, appartiennent à la région de plus haute énergie du spectre de phonons.

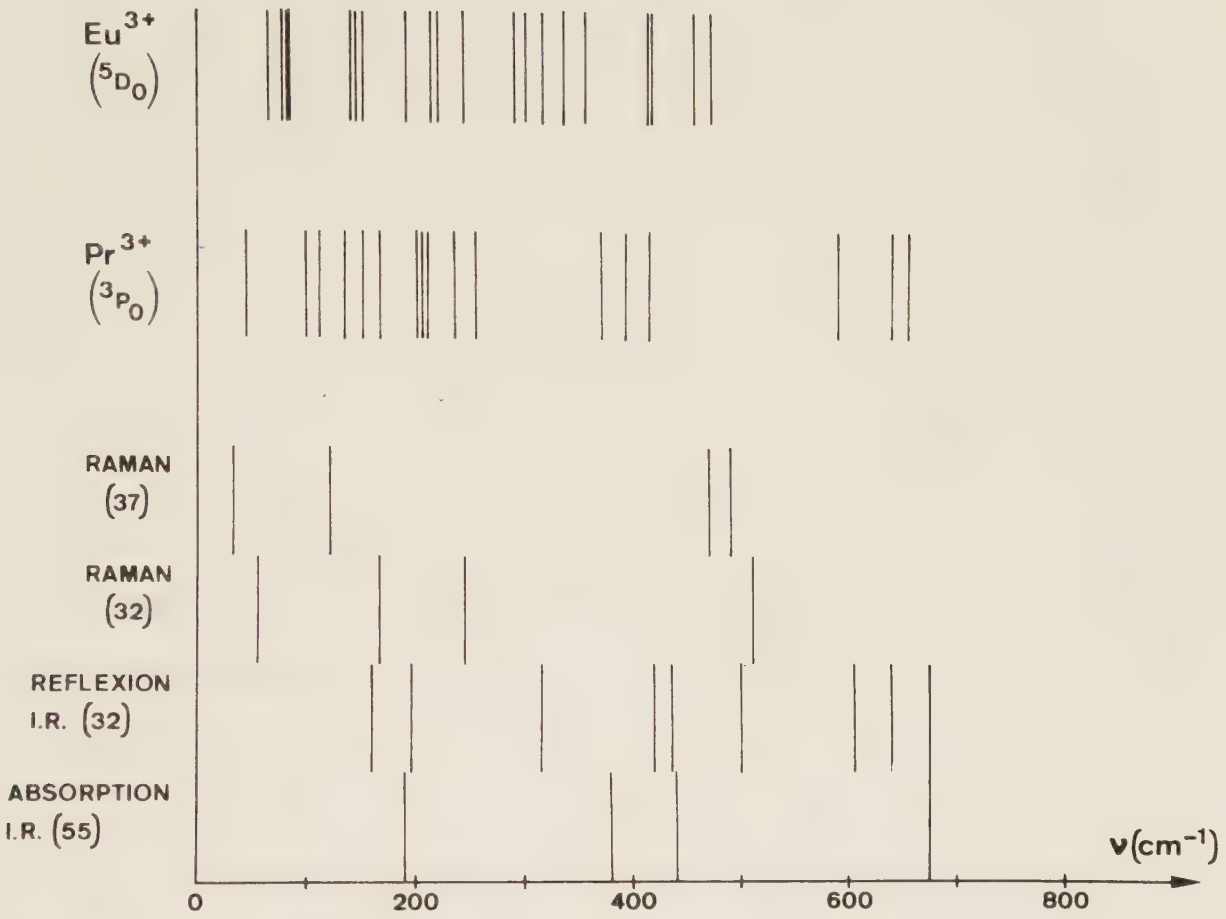


Fig. 10 : Graphique rassemblant les valeurs des fréquences de vibration de la matrice $LaAlO_3$ déterminées par différentes méthodes: absorption et réflexion infrarouge, effet Raman; le chiffre entre parenthèses donne la référence bibliographique correspondante. Au dessus sont rassemblées les fréquences des intervalles entre raies vibrationnelles et raies zéro-phonon des spectres de fluorescence des niveaux $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} et $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+}.

IV.2 Désexcitation radiative et non radiative de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$.

Nous avons recherché les processus de désexcitation radiative et non radiative relatifs aux niveaux du visible de l'ion Eu^{3+} $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$ et $^5D_3$. Dans ce travail, nous n'avons pas pu utiliser les méthodes paramétriques relatives aux théories du champ cristallin et de Judd-Ofelt pour le calcul des probabilités de désexcitation radiative. L'étude a donc été réalisée suivant la partie de l'organigramme limitée par le trait discontinu (Tableau A, p. 7). Elle est détaillée dans l'ARTICLE VII.

IV.2.1 Probabilités de désexcitation radiative.

Les méthodes employées dans le cas de l'ion Pr^{3+} pour calculer les probabilités de désexcitation radiative n'ont pu être utilisées ici pour deux raisons : d'une part le nombre des niveaux d'énergie que nous avons déterminés est insuffisant pour faire une interprétation approfondie du spectre énergétique dans la configuration fondamentale $4f^6$, et d'autre part la mesure expérimentale des intensités d'absorption s'est heurtée à une trop grande finesse des raies d'absorption incompatible avec la limite de résolution de notre appareillage ainsi qu'à la dépolarisation des échantillons cristallins. Nous pouvons cependant estimer les probabilités de désexcitation radiative des niveaux du visible de l'ion Eu^{3+} :

a) La présence d'un gap de 12 000 cm^{-1} (voir figure 11, p. 77) interdit pratiquement toute désexcitation multiphonon du niveau $^5D_0$.

On peut estimer, comme le fait Blasse ([28]), que le rendement quantique de ce niveau est égal à 1 à basse température. Dans cette hypothèse, nous avons interprété la variation de la durée de vie mesurée du niveau $^5D_0$ entre les températures 4,2 K et 450 K par l'intervention d'une probabilité de désexcitation radiative induite par les vibrations (III.2.4., p. 41) : cette probabilité $W_v(0) = 40\ s^{-1}$, assez faible devant la probabilité statique $W_s = 420\ s^{-1}$, rend compte des résultats expérimentaux.

b) La comparaison des spectres de transmission et d'excitation de la fluorescence des niveaux $^5D_0$ et $^5D_1$ nous a permis de déterminer les rendements quantiques des niveaux $^5D_2$ et $^5D_3$ à basse température. Cependant nous n'avons pu mesurer la durée de vie de la fluorescence du niveau $^5D_3$. Nous ne pouvons estimer que la probabilité de désexcitation radiative du niveau $^5D_2$ $W_R^2 \simeq 1\ 300 \pm 500\ s^{-1}$ à basse température.

c) En ce qui concerne le niveau $^5D_1$, nous avons dû prendre une estimation $W_R^1 \simeq 1\ 000\ s^{-1}$ en faisant l'hypothèse raisonnable $W_R^0 < W_R^1 < W_R^2$ où $W_R^0 = 460\ s^{-1}$ est la probabilité de désexcitation du niveau $^5D_0$ à basse température.

La connaissance d'un ordre de grandeur des probabilités W_R^1 et W_R^2, dont les valeurs sont faibles devant les probabilités de désexcitation non radiative correspondantes, suffit pour interpréter les mesures des durées de vie en fonction de la température. De la même manière nous négligeons la variation en fonction de la température des probabilités radiatives effectives due aux équilibres thermiques à

l'intérieur des multiplets $^5D_1$ et $^5D_2$.

IV.2.2 Désexcitation multiphonon des multiplets $^5D_1$ et $^5D_2$.

Les dépendances en température des durées de vie des multiplets $^5D_1$ et $^5D_2$ pour des températures variant de 4,2 K à 400 K sont similaires : la courbe, d'abord croissante, passe par un maximum, puis décroît régulièrement.

Nous avons interprété ces variations en fonction de la température par la combinaison de deux processus non radiatifs :

a) Un équilibre thermique à l'intérieur des multiplets $^5D_1$ et $^5D_2$ qui crée une répartition de Boltzmann des populations des niveaux Stark.

b) Des transitions multiphonon $^5D_2 \rightarrow {}^5D_1$ et $^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ de probabilités différentes selon le niveau Stark considéré ont pu être mises en évidence.

Nous avons fait l'approximation d'un même processus multiphonon pour l'ensemble des niveaux cristallins d'un multiplet car les séparations Stark sont cent fois plus petites que les gaps correspondants.

La variation entre 4,2 K et 400 K de la durée de vie des multiplets $^5D_1$ et $^5D_2$ est interprétée de manière très satisfaisante respectivement par une désexcitation à 4 phonons de fréquence 440 cm^{-1} pour un gap $^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ de 1 750 cm^{-1} , et une désexcitation à 5 phonons de fréquence 490 cm^{-1} pour un gap $^5D_2 \rightarrow {}^5D_1$ de 2 450 cm^{-1}. Dans les deux cas, les probabilités de ces processus pour les niveaux Stark

supérieurs d'un multiplet sont plus faibles que celles relatives au niveau Stark le plus bas : 4 700 s^{-1} contre 6 200 s^{-1} pour les niveaux de $^5D_1$, 16 000 s^{-1} contre 32 000 s^{-1} pour les niveaux de $^5D_2$. Ces différences sont certainement dues à une densité d'états de phonon plus ou moins grande selon la valeur de l'énergie $\Delta E/p$. Le spectre de phonons de la matrice $LaAlO_3$ est trop mal connu pour pouvoir expliquer ces différences de manière même qualitative.

Par comparaison avec la figure 10 (p. 67), on constate que les fréquences des phonons intervenant dans ces processus (environ 440 cm^{-1} et 490 cm^{-1}) ne sont pas les fréquences les plus élevées des vibrations de la matrice. Cependant elles correspondent aux fréquences les plus élevées obtenues dans les spectres vibrationnels de fluorescence de l'ion Eu^{3+} (fig. 10 p. 67). Tout se passe comme si les multiplets $^5D_0$, $^5D_1$ et $^5D_2$ étaient très peu couplés avec le groupe des vibrations de fréquence élevée (590 cm^{-1} à 675 cm^{-1}). Cette cohérence entre processus multiphonon et spectre vibrationnel est valable aussi pour l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$, mais avec des phonons de fréquence élevée ($\simeq$ 600 cm^{-1}).

IV.2.3 Désexcitation non radiative par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge.

Au dessus d'une température voisine de 400 K, les durées de vie des niveaux $^5D_0$, $^5D_1$ et $^5D_2$ décroissent très rapidement en s'écartant des courbes théoriques déterminées pour ces trois niveaux (IV.2.1 et 2, p. 68) . Cette chute provient de la désexcitation de ces niveaux vers l'état de transfert de charge, puis vers les niveaux ^7F_J .

La probabilité de transfert vers cet état, qui s'obtient par différence des courbes expérimentales et théoriques des probabilités de désexcitation W_i est fonction de la température suivant la loi d'Arrhénius (III.3.3., p. 52). Nous avons vérifié cette loi pour les niveaux $^5D_0$, $^5D_1$ et $^5D_2$ et nous avons trouvé les énergies d'activation correspondantes $\Delta E_0 = 8\ 200\ cm^{-1}$, $\Delta E_1 = 7\ 200\ cm^{-1}$, $\Delta E_2 = 5\ 400\ cm^{-1}$. Ces valeurs sont portées sur le diagramme de la coordonnée de configuration représenté sur la figure 8 (p. 55) . La valeur de ΔE_0 est proche de la valeur 1,1 eV trouvée par Blasse ([59]).

De plus nous avons trouvé pour les trois niveaux des valeurs de la probabilité W_{ETC} de désexcitation de l'état de transfert de charge vers les niveaux ^7F_J qui sont du même ordre : respectivement $5.10^{12}\ s^{-1}$, $10^{13}\ s^{-1}$ et $6.10^{12}\ s^{-1}$. Compte tenu des erreurs expérimentales, on peut estimer l'ordre de grandeur de la durée de vie de désexcitation non radiative de l'état de transfert de charge vers l'état fondamental à 0,1 ps - 1 ps .

Ces résultats confirment globalement l'hypothèse de Blasse et montrent l'importance que peut avoir l'entourage cristallin de l'ion sur ses propriétés de désexcitation.

IV.3 Comparaison des résultats et discussion.

Le tableau B rassemble les principaux résultats relatifs à la désexcitation des niveaux du visible des ions Pr^{3+} et Eu^{3+} dans $LaAlO_3$. Les niveaux de chacun des ions sont classés par nombres d'onde décroissants. Pour chaque multiplet $^{2S+1}L_J$, nous donnons le gap correspondant et le rendement quantique η à basse température. Les ensembles de niveaux cristallins en équilibre thermique sont ensuite précisés. Les probabilités W_R^i et $W_{NR}^i(0)$ de désexcitation radiative et non radiative du niveau i vers les niveaux d'énergie inférieure au niveau de fluorescence proviennent des différents calculs, mesures et estimations que nous avons faits. Nous avons précisé la partie de la probabilité W_R^i induite par les vibrations $[W_v(0)]$ quand elle a été déterminée. Les désexcitations multiphonon sont caractérisées par le nombre p de phonons d'énergie $\hbar\omega$, et les désexcitations par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge (E.T.C.) par l'énergie d'activation ΔE_i et la probabilité W_{ETC} de transfert de cet état au niveau fondamental de l'ion.

La figure 11 illustre qualitativement les processus de désexcitation spécifiques aux ions paramagnétiques eux-mêmes. Nous avons tracé le schéma de niveaux des ions Pr^{3+} et Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ et indiqué les désexcitations radiatives (en notant les transitions correspondant aux raies de fluorescence les plus intenses), les transitions non radiatives très rapides entraînant le peuplement thermique des niveaux, et enfin les transitions multiphonon qui ont été mises en évidence.

A partir du tableau B et de la figure 11, nous pouvons faire un certain nombre de remarques et tirer quelques conclusions :

a) Nous vérifions que le peuplement thermique des niveaux excités est un phénomène général dès lors que les gaps correspondants ont des énergies comparables à celles des vibrations de la matrice. Par des processus en cascade, on peut avoir ainsi un équilibre thermique dans un domaine de fréquence plusieurs fois supérieure à la fréquence de coupure du cristal.

b) Le tableau B montre que les probabilités $W_{NR}^{i}(0)$ de désexcitation multiphonon ne varient pas de façon régulière en fonction du gap ΔE du niveau i correspondant. Pour pouvoir rechercher une décroissance exponentielle de ces probabilités en fonction de ΔE (III.2.2., p. 38) observée dans d'autres matrices ([18]), il faudrait déterminer $W_{NR}^{i}(0)$ pour les niveaux d'autres ions terre rare dans $LaAlO_3$. On peut cependant constater sur nos résultats qu'il ne s'agit que d'une loi qualitative et grossière : le fait que les p phonons nécessaires à la relaxation du niveau i sont plus ou moins en résonance avec des pics dans la densité des états de phonon intervient certainement de manière importante. En particulier les différences de valeur que nous enregistrons entre niveaux Stark d'un même multiplet ($^5D_1$ et $^5D_2$ de l'ion Eu^{3+}) sont caractéristiques. De même il est significatif que la désexcitation à 4 phonons du multiplet $^5D_1$ ait une probabilité moindre que celle de la désexcitation à 5 phonons du multiplet $^5D_2$, contrairement à ce que l'on pouvait attendre.

c) Alors que les phonons intervenant dans la relaxation du niveau

		GAP (cm^{-1})	η		RADIATIF W_R^i ($10^3\ s^{-1}$)	RADIATIF $W_v(0)$ ($10^3\ s^{-1}$)	MULTIPHONON $W_{NR}^i(0)$	MULTIPHONON p	MULTIPHONON $\hbar\omega$ (cm^{-1})	TRANSFERT DE CHARGE ΔE_i (cm^{-1})	TRANSFERT DE CHARGE W_{ETC} $10^{12}\ s^{-1}$
Pr^{3+}	$^3P_2$	600	$\simeq 0$	EQUILIBRE THERMIQUE	15,9 *		$\simeq 0$				
	$^1I_6$	80	$\simeq 0$		5,2 *		$\simeq 0$				
	$^3P_1$	570	$\simeq 0$		15,1 *		$\simeq 0$				
	$^3P_0$	3 750	0,45 ($\pm$ 0,05)		12,4		16,0	6	$\simeq 600$		
	$^1D_2$	6 250	$\simeq 1$		3,0	$\simeq 1,0$	$\simeq 0$				
Eu^{3+}	$^5D_3$	2 800	0,15 ($\pm$ 0,10)								
	$^5D_2$	2 450	0,05 ($\pm$ 0,03)	EQU. THERM.	$\simeq 1,3$ $\simeq 1,3$ $\simeq 1,3$		16,0 16,0 32,0	5	$\simeq 490$	5 400	$\simeq 6$
	$^5D_1$	1 750	$\simeq 0,15$	EQU. THERM.	$\simeq 1,0$ $\simeq 1,0$		4,7 6,2	4	$\simeq 440$	7 200	$\simeq 10$
	$^5D_0$	12 000	$\simeq 1$		0,46	$\simeq 0,04$	$\simeq 0$			8 200	$\simeq 5$

* Valeurs moyennes sur l'ensemble des niveaux Stark.

TABLEAU B

$^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} correspondent aux vibrations de fréquences les plus élevées du réseau, les phonons nécessaires à la relaxation des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ (Eu^{3+}) sont de fréquences plus basses. On rencontre une situation tout à fait analogue dans les spectres vibrationnels de fluorescence des deux ions (figure 10 , p. 67).

Un tel phénomène pourrait s'expliquer par la différence entre la masse M de l'ion substitué (La^{3+}) et la masse M' de l'ion substituant (Pr^{3+} , Eu^{3+}) . On sait en effet que lorsqu'un ion dopant est plus lourd que l'ion substitué dans le réseau, ses vibrations sont perturbées ([62]) :

- l'ion ne peut plus "suivre" les fréquences propres du réseau et l'amplitude de vibration de cet ion est plus faible à ces fréquences propres.

- les modes localisés de vibration de l'ion lourd avec ses proches voisins, de fréquence plus basse que les modes normaux correspondants du réseau ne peuvent exister que s'ils sont en résonance avec d'autres modes normaux de vibration du réseau.

Ces perturbations dépendent du paramètre de masse $\varepsilon = 1 - M'/M$ qui a pour valeur $\varepsilon = -0{,}014$ pour l'ion Pr^{3+} et $\varepsilon = -0{,}093$ pour l'ion Eu^{3+} . On conçoit que pour l'ion Eu^{3+} dont le paramètre de masse n'est pas négligeable, deux phénomènes puissent se produire :

- D'une part les amplitudes de vibration des modes normaux pour les fréquences propres les plus élevées de la matrice (600 - 675 cm^{-1}) sont fortement amorties au voisinage de l'ion.

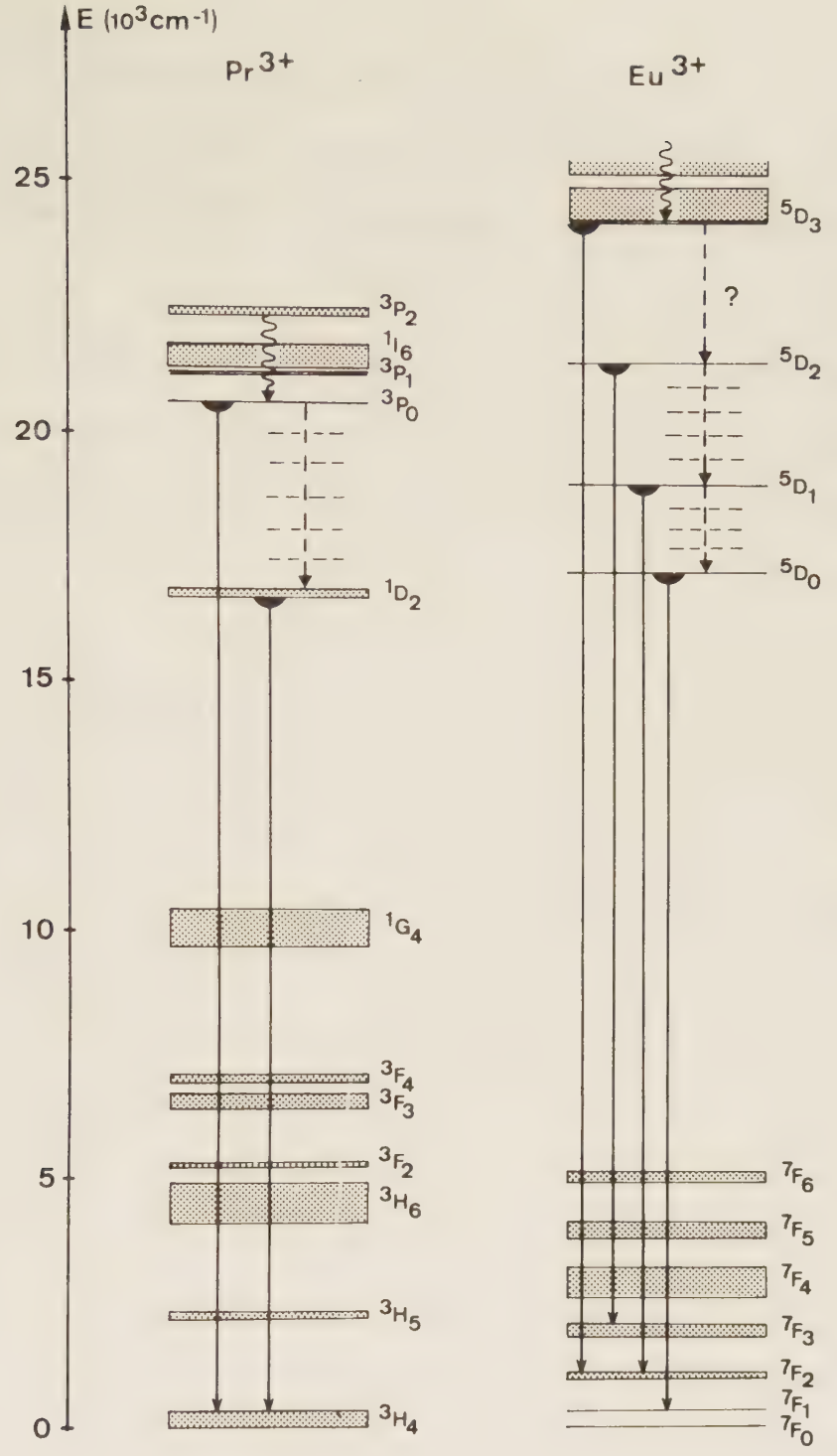


Fig. 11 : Schéma des niveaux d'énergie des ions Pr^{3+} et Eu^{3+} dans $LaAlO_3$. Les désexcitations non radiatives rapides sont figurées par les flèches ∿∿∿→, les désexcitations multiphonon par des flèches indiquant le nombre de phonons impliqués -|-|-|→, et les transitions radiatives correspondant aux raies de fluorescence les plus intenses par des flèches ⟩⟶. Les multiplets ^{2S+1}L sont seuls représentés, les niveaux cristallins n'étant pas détaillés.

- D'autre part les modes localisés correspondants, de fréquence plus basse (autour de 550 cm^{-1}) ne peuvent être excités par résonance avec les modes normaux du cristal qui n'ont pas de fréquences propres dans cette région (figure 10, p. 67).

La différence de masse entre ions Eu^{3+} et La^{3+} serait donc une explication plausible de l'intervention de phonons de plus basse fréquence dans les processus multiphonon et les spectres vibrationnels de l'ion Eu^{3+}.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons eu à considérer divers aspects du problème de la désexcitation des ions lanthanides dans une matrice cristalline. Nous nous sommes volontairement limités aux deux ions Pr^{3+} et Eu^{3+} dont les comportements se révèlent assez différents dans la matrice d'aluminate de lanthane $LaAlO_3$. Ces deux études apparaissent assez caractéristiques, aussi bien par le traitement employé que par les résultats obtenus.

La désexcitation de l'ion Pr^{3+} a fait l'objet de l'étude la plus quantitative. Nous avons d'abord montré que les méthodes de calcul introduites par Judd et Ofelt dans l'estimation des intensités des raies des ions terre rare rendent compte de manière satisfaisante des forces d'oscillateur des raies d'absorption visible de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ et des intensités des raies de fluorescence du niveau $^3P_0$. C'est pourquoi nous avons utilisé ces mêmes méthodes pour calculer les probabilités de désexcitation radiative de tous les niveaux cristallins d'énergie comprise entre 2 et 3eV. Un tel traitement théorique n'a pu

être employé pour l'ion Eu^{3+} : notre étude est là essentiellement empirique et les probabilités de désexcitation radiative ont été déterminées soit de façon expérimentale, soit à partir d'approximations justifiées.

Par comparaison avec les durées de vie de fluorescence que nous avons mesurées de 4,2 K à 650 K, et en tenant compte de l'établissement d'un équilibre thermique au-dessus des niveaux métastables, nous avons pu déterminer les probabilités de désexcitation non radiative d'un certain nombre de niveaux cristallins des ions Pr^{3+} et Eu^{3+} dans $LaAlO_3$, ainsi que la variation des probabilités de certaines transitions non radiatives en fonction de la température. Trois processus non radiatifs de désexcitation par émission simultanée de plusieurs phonons optiques ont été mis en évidence : un processus à 6 phonons de fréquence 600 cm^{-1} (proche de la fréquence de coupure de la matrice) dans la désexcitation du niveau $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} , et deux processus mettant en jeu respectivement 4 phonons de fréquence 440 cm^{-1} et 5 phonons de fréquence 490 cm^{-1} dans la désexcitation des multiplets $^5D_1$ et $^5D_2$ de l'ion Eu^{3+} .

La discussion des résultats relatifs aux multiplets $^1D_2$ de l'ion Pr^{3+} et $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} montre que leur désexcitation est de nature purement radiative. Nous avons proposé un traitement phénoménologique qui nous a permis d'interpréter de façon satisfaisante la variation en fonction de la température des durées de vie expérimentales de ces multiplets. Ce traitement est basé sur la présence dans les fonctions d'onde angulaires de termes impairs provenant du couplage

entre les états électroniques et les vibrations du cristal : on a ainsi une certaine probabilité de désexcitation radiative "induite" par les vibrations du réseau.

La chute des durées de vie expérimentales des niveaux de fluorescence de l'ion Eu^{3+} vers une température de l'ordre de 450 K a pu être expliquée par l'apparition à haute température d'une désexcitation non radiative se faisant par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge. Nous avons complété les résultats de Blasse par des mesures d'énergie d'activation et par une estimation du temps de relaxation de l'état de transfert de charge vers le niveau fondamental de l'ion Eu^{3+}. Nous confirmons par nos résultats la validité du diagramme de la coordonnée de configuration proposé par Blasse pour l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$.

L'ensemble de nos résultats a permis de clarifier le problème de la désexcitation radiative et non radiative des ions terre rare dans $LaAlO_3$. Une extension de ce travail exigerait de préciser de nombreux points : étude approfondie du spectre de phonons de la matrice et des modes localisés de vibration de l'ion dopant, évaluation quantitative des processus multiphonon, étude des problèmes posés par le transfert de charges entre l'ion dopant et les ligandes. On voit donc que notre étude conduit pour une large part à des problèmes intéressant la physique du solide.

Cependant ce travail reste surtout une contribution à la spectroscopie de l'ion dans un certain environnement, ici un environnement cristallin soumis à des vibrations thermiques. Les perturbations dues au cristal interviennent dans nos calculs sous forme de paramètres phé-

noménologiques que l'on optimise par comparaison avec les données expérimentales. Ces paramètres, dont le calcul "a priori" est loin de donner des valeurs satisfaisantes, sont suffisamment significatifs pour conduire à des résultats cohérents au cours des étapes successives : niveaux d'énergie, forces d'oscillateur, probabilités de transition. Il faut souligner pourtant que c'est en prenant comme point de départ le modèle simple à charges ponctuelles que nous avons pu progressivement déterminer les caractéristiques des processus de désexcitation radiative et non radiative des ions.

Ainsi, tout au long de ce travail, le dialogue constant entre la théorie et l'expérience s'est révélé fécond et a mis en évidence le grand intérêt des traitements paramétriques traduisant de façon significative les interactions de l'ion avec son environnement.

REFERENCES

([1]) BETHE (H. A.), Ann. der Physik, 3, 133 (1929)

([2]) RACAH (G.), Phys. Rev., 62, 438 (1942, II)

([3]) STEVENS (K. W. H.), Proc. Phys. Soc., A65, 209 (1952)

([4]) VAN VLECK (J. H.), J. Phys. Chem., 41, 67 (1937)

([5]) BROER (L. J. F.), GORTER (C. J.) et HOOGSCHAGEN (J.), Physica, 11, 231 (1945)

([6]) JUDD (B. R.), Phys. Rev., 127, 750 (1962)

([7]) OFELT (G. S.), J. Chem. Phys., 37, 511 (1962)

([8]) AXE Jr (J. D.), J. Chem. Phys., 39, 1154 (1963)

([9]) KRUPKE (W. F.), GRUBER (J. B.), Phys. Rev., 139, A2008 (1965)

([10]) CARNALL (W. T.), FIELDS (P. R.), RAJNAK (K.), J. Chem. Phys., 49, 4412 (1968)

([11]) KRUPKE (W. F.), Phys. Rev., 145, 325 (1966)

([12]) BARASCH (G. E.), DIEKE (G. H.), J. Chem. Phys., 43, 988 (1965)

([13]) KIEL (A.), dans Quantum Electronics, éd. par P. Grivet et N. Bloembergen (Columbia University Press, New York, 1964), p. 765

([14]) VAN VLECK (J. H.), Phys. Rev., 57, 426 (1940)

([15]) PARTLOW (W. D.), MOOS (H. W.), Phys. Rev., 157, 252 (1967)

([16]) RISEBERG (L. A.), GANDRUD (W. B.), MOOS (H. W.) Phys. Rev., 159, 262 (1967)

([17]) RISEBERG (L. A.), MOOS (H. W.),
Phys. Rev. Letters, 19, 1423 (1967)

([18]) RISEBERG (L. A.), MOOS (H. W.), Phys. Rev., 174, 429 (1968)

([19]) WEBER (M. J.) dans "Optical Properties of Ions in Crystals"
éd. H. M. Crosswhite et H. W. Moos (Interscience Publishers,
Inc., New York 1966) p. 467

([20]) WEBER (M. J.), Phys. Rev., 156, 231 (1967)

([21]) WEBER (M. J.), Phys. Rev., 157, 262 (1967)

([22]) WEBER (M. J.), Phys. Rev., 171, 283 (1968)

([23]) WEBER (M. J.), J. Chem. Phys., 48, 4774 (1968)

([24]) CHAMBERLAIN (J. R.), PAXMAN (D. H.), PAGE (J. L.)
Proc. Phys. Soc., 89, 143 (1966)

([25]) FISCHER (S.), J. Chem. Phys., 53, 3195 (1970)

([26]) FONG (F. K.), MILLER (M. M.), Chem. Phys. Letters, 10, 408 (1971)

([27]) FONG (F. K.), MILLER (M. M.), J. Appl. Phys., 43, 2459 (1972)

([28]) BLASSE (G.), J. Chem. Phys., 51, 3529 (1969)

([29]) FORRAT (F.), JANSEN (R.), TREVOUX (P.)
C. R. Acad. Sc., 256, 1271 (1963)

([30]) DE RANGO (C.), TSOUCARIS (G.), ZELWER (CH.)
C. R. Acad. Sc., 259, 1537 (1964)

([31]) MARTIN-BRUNETIERE (F.), J. de Physique, 30, 839 (1969)

([32]) ALAIN (P.), PIRIOU (B.), Physica Status Solidi, 43, 669 (1971)

([33]) GELLER (S.), BALA (V. B.), Acta Crystallogr., 9, 1019 (1956)

([34]) MÜLLER (K. A.), BRUN (E.), DERIGHETTI (B.), DRUMHELLER (J. E.),
WALDNER (F.), Physics Letters, 9, 223 (1964)

([35]) FAY (H.), BRANDLE (C. D.), J. Appl. Phys., 38, 3045 (1967)

(36) SCOTT (J. F.), Phys. Rev., 183, 823 (1969)

(37) MARTIN-BRUNETIERE (F.), Thèse Orsay (1969)

(38) PELLETIER-ALLARD (N.), MARTIN-BRUNETIERE (F.),
J. de Physique, 30, 849 (1969)

(39) MARTIN-BRUNETIERE (F.), JANSEN (R.),
C. R. Acad. Sc., 259, 2629 (1964)

(40) MARTIN-BRUNETIERE (F.), C. R. Acad. Sc., 261, 1657 (1965)

(41) MARTIN-BRUNETIERE (F.), PELLETIER-ALLARD (N.),
C. R. Acad. Sc., 269, 1275 (1969)

(42) FUERXER (J.), Thèse 3ème cycle, Orsay (1967)

(43) BROCHARD (J.), HELLWEGE (K. H.), Z. Physik, 135, 620 (1963)

(44) BAYLE (A.), ESPIARD (J.), BRETON (C.), CAPET (M.), HERMAN (L.),
Revue d'Optique, 11, 585 (1962)

(45) WIGNER (E. P.), Group Theory and its applications to the quantum mechanics of atomic spectra, Acad. Press, New York (1959)

(46) TINKHAM (M.), Group Theory and quantum mechanics
Mc Graw-Hill, New York (1964)

(47) KOSTER (G. F.), DIMMOCK (J. O.), WHEELER (R. G.), STATZ (H.)
Properties of the thirty-two point groups, M. I. T. Press, Cambridge, Mass., (1963)

(48) DIEKE (G. M.) "Phonons" Ed. R. W. H. Stevenson
(Edinburgh London, Oliver Boyd) p. 292 (1966)

(49) MARKHAM (J. J.), Revs of Modern Physics, 31, 956 (1959)

(50) PRYCE (M. H. L.) "Phonons" Ed. R. W. H. Stevenson
(Edinburgh London, Oliver Boyd) p. 403 (1966)

(51) COHEN (E.), MOOS (H. W.), Phys. Rev., 161, 258 (1967)

([52]) COHEN (E.), MOOS (H. W.), Phys. Rev., 161, 268 (1967)

([53]) SATTEN (R. A.), JOHNSTON (D. R.), WONG (E. Y.)
Phys. Rev., 171, 370 (1968)

([54]) COHEN (E.), RISEBERG (L. A.), MOOS (H. W.),
Phys. Rev., 175, 521 (1968)

([55]) COUZI (M.), HUONG (P. V.), J. Chem. Phys., 69, 1339 (1972)

([56]) COCHRAN (W.), ZIA (A.), Phys. Stat. sol., 25, 273 (1968)

([57]) ALAIN (P.), Thèse 3ème cycle, Paris (1970)

([58]) BORDARIER (Y.), CARLIER (A.), Programme Agenac de calcul des
formules suivant l'algèbre de Racah.

([59]) BLASSE (G.), BRIL (A.), DE POORTER (J. A.),
J. Chem. Physics, 53, 4450 (1970)

([60]) BECKER (P. J.), Phys. Stat. Sol. (b), 43, 583 (1971)

([61]) KLAPISCH (M.), Thèse d'Etat, Orsay (1969)

([62]) ELLIOTT (R. J.) "Phonons" Ed. R. W. H. Stevenson
(Edinburgh London, Oliver Boyd) p. 377 (1966)

([63]) HEBER (J.), HELLWEGE (K. H.) dans "Optical Properties of Ions
in Crystals" éd. H. M. Crosswhite et H. W. Moos
(Interscience Publishers, Inc., New York 1966) p. 457

([64]) FONG (F. K.), WASSAM (W. A.), J. of Chem. Phys., 58, 956 (1973)

ARTICLE I

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 263, p. 572-575 (22 août 1966). Série B

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Comparaison des spectres de fluorescence de l'ion* Pr^{3+} *dans* $AlLaO_3$ *à température ordinaire et à basse température, dans la région du visible.* Note (*) de Mme Françoise Martin-Brunetière et M. Christian Delsart, transmise par M. Alfred Kastler.

Nous observons, à température ordinaire, l'apparition vers les hautes fréquences de groupes de raies situés à environ 600 cm^{-1} de ceux observés à basse température. Nous les attribuons à des transitions provenant des niveaux ($^3P_1$, $^1I_6$). Nous déduisons de nos résultats expérimentaux la grande probabilité de transition entre le sous-niveau de $^3H_4$ situé à 229 cm^{-1} et le niveau $^3P_0$.

Le spectre de fluorescence dans la région du visible de l'ion Pr^{3+} dans un monocristal de $AlLaO_3$ (1) a été effectué à 300°K pour les deux concentrations de 0,1 et 0,5 % de praséodyme; nous n'observons, en moyenne, qu'un faible accroissement de l'intensité des raies en fonction du dopage, car les interactions entre ions, en augmentant, tendent à atténuer la fluorescence. La source utilisée est une lampe au xénon d'une puissance de 250 W. Un petit monochromateur Desvignes nous a permis d'utiliser des bandes excitatrices de fréquence et de largeur variables. Les monocristaux étant orientés par rapport à leur axe ternaire A_3, nous avons travaillé en lumière polarisée comme nous l'avions fait à basse température (2); nous n'avons utilisé qu'un spectrographe Huet à prismes de faible résolvance, les raies apparaissant à 300°K étant moins fortes et plus larges que celles observées à basse température.

Les résultats obtenus à 300°K et les interprétations que nous proposons sont relevés dans le tableau. Les raies notées r_i, déjà observées à basses températures (2), se trouvent déplacées de quelques cm^{-1} vers les basses fréquences. L'élargissement des raies avec la température ne nous permet pas de donner une incertitude inférieure à ± 2 cm^{-1} en moyenne sur la fréquence. Dans certains cas, cet élargissement entraîne la superposition partielle de raies, et nous ne donnons alors que les nombres d'onde des maximums d'intensité résultant de ces recouvrements (par exemple, r_4, r_5, r_6, r'_6). Dans le tableau, sont seules mentionnées les raies que nous classons comme correspondant à des transitions électroniques, à l'exclusion de celles que nous attribuons à des transitions vibrationnelles (3); nous lisons successivement, la notation des raies, leur nombre d'onde σ (cm^{-1}), leur longueur d'onde λ (Å), les intensités relatives pour les composantes π et σ, ainsi que les attributions que nous proposons. Ces attributions ont été faites en cherchant des accords de fréquence et de polarisation à partir des spectres faits à plus basse température (2); les nombres d'onde indiqués pour les niveaux inférieurs sont ceux relevés à 77°K.

Nous notons à 300°K, l'apparition vers les hautes fréquences de groupes de raies situés à environ 600 cm^{-1} de ceux observés à basse température.

			I.		Transitions probables.
	σ (cm^{-1}).	λ (Å).	π.	σ.	
h_1.....	21 192	4 717,4	f, tl	–	($^3P_1$, $^1I_6$) (a) → $^3H_4$ (0 cm^{-1})
h_2.....	21 162	4 724,1	–	f, tl	» (b) → » (0 cm^{-1})
h_3.....	21 016	4 756,9	f, tl	–	» (a) → » (179 cm^{-1})
h_4.....	20 985	4 764,0	–	f, tl	» (b) → » (179 cm^{-1})
h_5.....	20 971	4 767,1	f, tl	–	» (a) → » (229 cm^{-1})
h_6.....	20 940	4 774,2	–	f, tl	» (b) → » (229 cm^{-1})
r_1.....	20 594	4 854,4	TF, tl	TF, tl	$^3P_0$ → $^3H_4$ (0 cm^{-1})
r_2.....	20 415	4 897,0	–	f, l	» → » (179 cm^{-1})
r_3.....	20 365	4 909,0	–	f, l	» → » (229 cm^{-1})
h_7.....	18 956	5 273,9	m, l	f, l	($^3P_1$, $^1I_6$) (a) → $^3H_5$ (2 234 cm^{-1})
h_8.....	18 926	5 282,3	–	m, l	» (a) → » (2 268 cm^{-1})
h_9.....	18 900	5 289,5	tf, e	F, l	» (a) → » (2 294 cm^{-1})
r_4, r_5....	18 382	5 438,6	tf, tl	m, tl	$^3P_0$ → $^3H_6$ (2 200-2 234 cm^{-1})
r_6, r'_6...	18 351	5 447,8	tf, tl	f, tl	» → » (2 268-2 294 cm^{-1})
h_{10}.....	17 105	5 844,6	m, l	F, l	($^3P_1$, $^1I_6$) (a) → $^3H_6$ (4 085 cm^{-1})
h_{11}.....	16 930	5 905,0	m, l	tf, l	» (a) → » (4 264 cm^{-1})
h_{12}.....	16 896	5 916,9	–	m, l	» (b) → » (4 264 cm^{-1})
r_7.....	16 509	6 055,6	F, tl	f, tl	$^3P_0$ → $^3H_6$ (4 085 cm^{-1})
h_{13}.....	16 415	6 090,3	tf, e	tf, e	
r_9.....	16 330	6 122,0	f, tl	F, tl	$^3P_0$ → $^3H_6$ (4 264 cm^{-1})
h_{14}.....	16 178	6 179,5	–	tf, e	
r_{10}.....	15 303	6 532,9	f, l	F, l	$^3P_0$ → $^3F_2$ (5 283 cm^{-1})
h_{15}.....	14 697	6 802,2	f, l	f, l	($^3P_1$, $^1I_6$) (a) → $^3F_3$, $^3F_4$ (6 488 cm^{-1})
h_{16}.....	14 509	6 890,4	–	tf, e	» (a) → » (6 694 cm^{-1})
h_{17}.....	14 472	6 908,0	–	tf, e	» (b) → » (6 694 cm^{-1})
h_{18}.....	14 200	7 040,3	tf, tl	–	» (a) → »
h_{19}.....	14 093	7 093,8	m, l	f, l	» (a) → » (7 099 cm^{-1})
r_{11}.....					$^3P_0$ → $^3F_3$, $^3F_4$ (6 488 cm^{-1})
r_{12}.....	13 898	7 193,3	tf, e	m, e	» → (6 694 cm^{-1})
r_{13}.....	13 673	7 311,7	m, l	F, l	» → » (6 916 cm^{-1})
r_{14}, r_{15}..	13 505	7 402,6	F, l	F, l	» → » (7 082-7 099 cm^{-1})

Notation des intensités : TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.
Notation des largeurs : tl, très large; l, large; e, étroite.

Les raies h_1 et h_2 sont assimilables en fréquences et polarisations à deux raies d'absorption fines et isolées du cristal dopé à 0,1 %; on peut ainsi attribuer h_1 et h_2 à des transitions partant des deux sous-niveaux les plus bas de ($^3P_1$, $^1I_6$), noté a et b respectivement, de symétrie E et A, vers le sous-niveau de base de $^3H_4$ (symétrie E) (4). Nous attribuons h_3, h_4, h_5 et h_6 aux transitions partant des mêmes niveaux excités que h_1 et h_2 mais arrivant à $^3H_4$ (179 cm^{-1}) et $^3H_4$ (229 cm^{-1}).

L'identification, dans des spectres très posés à température de l'azote liquide (77°K) avec comme source une lampe au zirconium, d'une raie très faible r'_6 en σ, a permis, par accords de fréquences et de polarisations,

l'attribution de h_7, h_8 et h_9 (*fig.* 1). Cette raie r'_6, située vers 18 299 cm^{-1}, nous avait été masquée par une raie du xénon. Remarquons cependant que les transitions entre $^3P_0$ et des sous-niveaux de $^3H_5$ proposées pour r'_6, ainsi que pour r_4, r_5 et r_6, connectent un niveau J = o et un niveau de J impair et sont donc en toute rigueur interdites.

Les attributions faites pour les autres raies du spectre sont indiquées dans le tableau.

Nous remarquons qu'à température ordinaire les raies de fluorescence apparaissent dès qu'il existe, dans la bande excitatrice fournie par le monochromateur, des nombres d'onde égaux ou supérieurs à 20 365 cm^{-1}, nombre d'onde de la transition $^3H_4$ (229 cm^{-1}) $\rightarrow$ $^3P_0$.

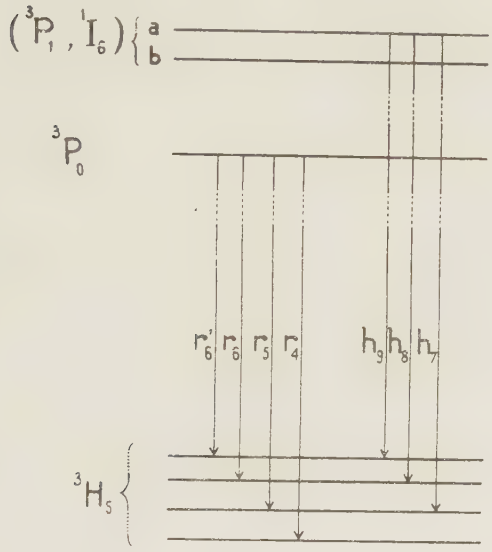


Fig. 1.

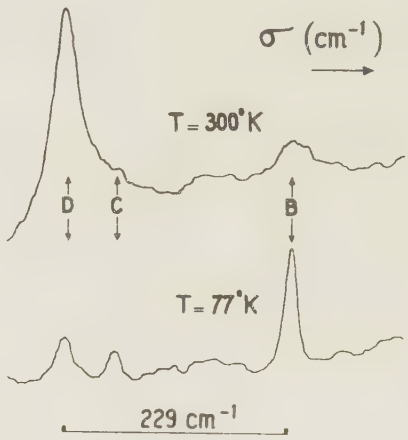


Fig. 2.

En comparant dans cette région les spectres d'absorption à 77 et 300°K, nous pouvons montrer que la probabilité pour cette transition est très forte; en effet (*fig.* 2), nous observons trois raies désignées par B, C et D qui sont attribuées ([3]) à $^3H_4$ (o cm^{-1}) $\rightarrow$ $^3P_0$, $^3H_4$ (179 cm^{-1}) $\rightarrow$ $^3P_0$ et $^3H_4$ (229 cm^{-1}) $\rightarrow$ $^3P_0$; nous avons fait une évaluation approximative du rapport d'intensité des deux raies D et B, séparées de $\Delta\sigma = 229$ cm^{-1}, en comparant les surfaces S de leurs enregistrements au microddensitomètre pour des températures T_1 (77°K) et T_2 (300°K); la valeur expérimentale $(S_D/S_B)_{T_1}/(S_D/S_B)_{T_2}$ est peu différente de la valeur théorique

$$\exp - \left(\frac{hc}{k}\right) \Delta\sigma \, (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

donnée par la loi de Boltzmann. En calculant, pour chaque température, le rapport théorique de population entre D et B, et le comparant au

rapport S_D/S_B expérimental, nous en déduisons que la probabilité de transition pour $(^3H_4)$ (229 cm^{-1}) $\rightarrow {}^3P_0$ est, très approximativement, 30 fois supérieure à la probabilité de transition pour $(^3H_4)$ (0 cm^{-1}) $\rightarrow {}^3P_0$. Ainsi, l'excitation $^3H_4$ (229 cm^{-1}) $\rightarrow {}^3P_0$ permet de peupler ce dernier niveau de façon considérable; sa durée de vie est alors probablement suffisante pour qu'un équilibre de Boltzmann ait le temps de s'établir entre $^3P_0$ et les niveaux $(^3P_1, {}^1I_6)$ permettant une fluorescence à partir de ceux-ci; en effet, à 300°K, le rapport des populations entre deux niveaux séparés de 600 cm^{-1} est encore égal à 1/17.

On comprend ainsi pourquoi, à basses températures, et dans des conditions expérimentales identiques, on n'observe pas de fluorescence directe à partir des niveaux de $(^3P_1, {}^1I_6)$; en effet, ces niveaux qui se désexcitent vers $^3P_0$ par des effets non radiatifs ne sont plus peuplés. A ces températures, les sous-niveaux $^3H_4$ (229 cm^{-1}) et $^3H_4$ (179 cm^{-1}) ne sont pas peuplés non plus et l'excitation de $^3P_0$ ne peut se faire que par $^3H_4$ (0 cm^{-1}) $\rightarrow {}^3P_0$ ou par les transitions non radiatives venant de $^3P_2$ et $(^3P_1, {}^1I_6)$. Les raies de fluorescence partent alors de $^3P_0$.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) Fabriqués par le Centre de Recherche de la Compagnie Générale d'Électricité, Marcoussis (Seine-et-Oise).

(2) F. Martin-Brunetière, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1657.

(3) C. Delsart, *Comptes rendus* (à paraître).

(4) F. Martin-Brunetière et R. Jansen, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2629.

(*Laboratoire A. Cotton, C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

173054. — Imp. Gauthier-Villars. — 55, Quai des Grands-Augustins. Paris (6e).
Imprimé en France.

ARTICLE II

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 264, p. 815-818 (6 mars 1967). Série B

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude photométrique, dans la région du visible, du spectre d'excitation monochromatique de la fluorescence de l'ion* Pr^{3+} *dans* $AlLaO_3$ *entre 77 et 300°K.* Note (*) de MM. **Christian Delsart**, **Jean Flerker** et Mme **Françoise Martin-Brunetière**, présentée par M. Pierre Jacquinot.

La proportionnalité observée entre la fluorescence du niveau $^3P_0$, excitée par une bande quasi monochromatique, et l'absorption de cette bande montre la prédominance des processus non radiatifs au-dessus du niveau $^3P_0$ et permet l'attribution à l'ion Pr^{3+} de bandes d'absorption faibles et larges. La décroissance de la fluorescence du niveau $^3P_0$ de 77 à 300°K peut s'expliquer par l'apparition progressive de la fluorescence des niveaux ($^3P_1$, $^1I_6$).

Le spectre d'excitation monochromatique de la raie de fluorescence r_3 (1) (4 909 Å) correspondant à la transition $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (229 cm^{-1}) de l'ion Pr^{3+} dans un monocristal de $AlLaO_3$ (2) (pour une concentration 0,5 % de praséodyme) a été effectué entre les longueurs d'onde 4 300 et 5100 Å et aux températures de 77, 100, 150, 200, 250 et 300°K. Le schéma du montage expérimental est représenté par la figure 1. La source S utilisée

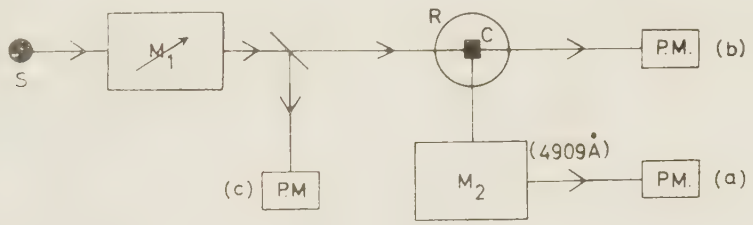


Fig. 1. — Schéma du montage expérimental.

est une lampe à filament de tungstène d'une puissance de 1 kW, intéressante par son spectre continu et sa stabilité. Un monochromateur Desvignes M_1 isole dans le spectre de la source une bande passante de profil triangulaire irradiant l'échantillon; sa largeur passe à peu près linéairement de 12 Å pour la longueur d'onde 4 300 Å, à 22 Å pour 5100 Å. Le balayage de ce domaine spectral est effectué assez rapidement (5 mn). Un second monochromateur M_2, jouant le rôle de filtre (bande passante : 10 Å), sélectionne la raie r_3 du spectre de fluorescence du cristal C placé dans un cryostat R à régulation de température. Le flux sortant de M_2 est reçu par un photomultiplicateur [position (*a*) du P. M.] suivi d'une chaîne d'enregistrement classique. On obtient ainsi directement le spectre photométrique de l'intensité de la raie r_3 pour une excitation monochromatique.

L'obtention d'un rapport signal/bruit convenable, compte tenu de l'intensité de la transition étudiée, de la brillance monochromatique de la source, et du temps de mesure, impose au monochromateur M_1 de travailler avec une résolvance faible. Nous avons d'autre part réalisé les enregistrements photométriques de l'absorption par le cristal de la bande émise par M_1 à 77 et 300°K [position (*b*) du P. M.] et de l'intensité de cette bande à la sortie de M_1 [position (*c*) du P. M.].

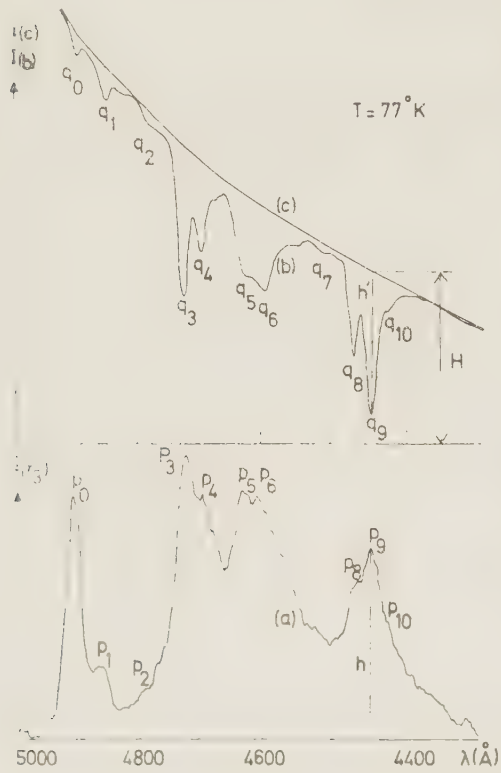


Fig. 2. — T = 77°K.

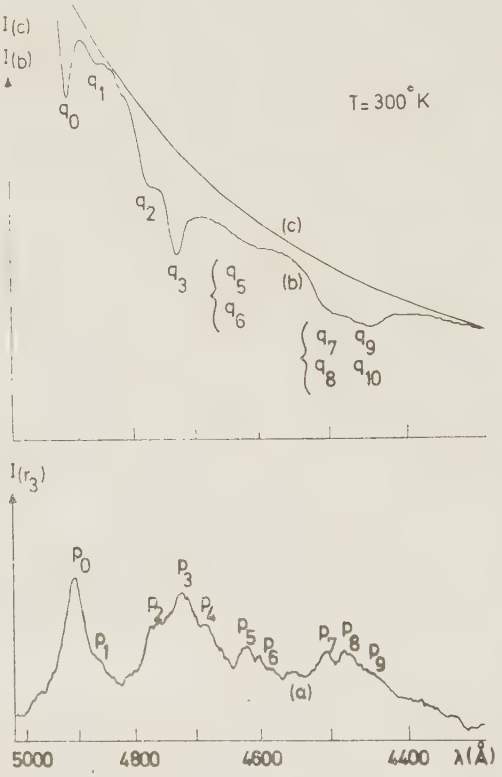


Fig. 3. — T = 300°K.

I (*b*), I (*c*), intensités reçues par le P. M. dans les positions (*b*) et (*c*);
I (r_3), intensité de la raie r_3;
λ (Å), longueur d'onde de la bande passante de M_1.

(Les intensités sont exprimées en unités arbitraires).

Les figures 2 et 3 permettent la comparaison, à 77 et 300°K, des enregistrements obtenus dans les positions (*a*), (*b*) et (*c*) du photomultiplicateur. Les pics des spectres d'excitation monochromatique (*a*) et d'absorption (*b*) sont respectivement notés p_i et q_j, l'égalité des indices i et j indiquant la coïncidence des deux pics correspondants. L'analogie observée entre les spectres (*a*) et (*b*) n'est pas valable pour l'indice o, le pic p_0 représentant surtout la diffusion de la bande excitatrice par le cristal, transmise par le monochromateur M_2. Les intensités apparentes I′ des pics d'absor-

ption mesurées par le rapport h'/H peuvent être directement comparées aux intensités I des pics d'excitation monochromatique évaluées par le rapport h/H.

Le tableau rassemble les nombres d'ondes σ (cm $^{-1}$), les longueurs d'onde λ (Å), les intensités I et I' (ramenées respectivement à celles de p_1 et q_1) des pics p_i et q_j, avec l'estimation de leur incertitude absolue aux températures 77 et 300°K; ces résultats proviennent de moyennes effectuées sur plusieurs enregistrements. Conformément aux études précédentes [(3), (4)], nous retrouvons la correspondance en longueur d'onde des deux spectres (*a*) et (*b*). De plus, la comparaison des intensités I et I' montre, dans les limites d'erreur estimées, la proportionnalité photo-

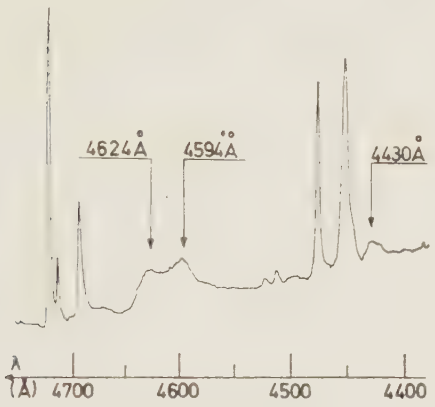


Fig. 4.

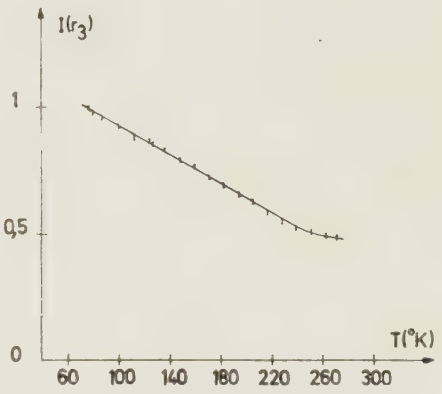


Fig. 5.

Fig. 5. — I (r_3), intensité de la raie r_3 (unités arbitraires).

métrique de l'intensité de la raie r_3 de fluorescence (ramenée à une intensité constante de la bande excitatrice) et de l'intensité d'absorption de cette même bande par le cristal. L'identification des pics p_1, p_2, p_3, p_5, p_7, p_8, p_9 revient donc à celle des pics d'absorption correspondants; d'après les résultats antérieurs [(1), (3), (6)], p_1 provient du niveau $^3P_0$; p_2, p_3, p_4 de niveaux de $^3P_1$ et $^1I_6$; p_7, p_8, p_9 de niveaux de $^3P_2$. L'existence des pics p_5, p_6, p_{10} montre que les raies d'absorption très larges et faibles correspondantes (respectivement 4 624, 4 594 et 4 430 Å) visibles sur l'enregistrement densitométrique du spectre d'absorption réalisé au spectrographe Huet A II à 77°K (*) (*fig.* 4) sont probablement dues à l'ion Pr^{3+}.

A tout niveau de $^3P_1$, $^1I_6$, $^3P_2$ excité par absorption sélective correspond donc une fluorescence, issue du niveau stable $^3P_0$, qui est proportionnelle à cette absorption : ainsi ces transferts d'énergie entre niveau excité et $^3P_0$ établissent la prédominance, entre 77 et 300°K, des processus de désexcitation non radiative.

	T = 77°K.			T = 300°K.		
(*a*).	σ (cm^{-1}).	λ (Å).	I.	σ (cm^{-1}).	λ (Å).	I.
p_1...	20 570 ± 20	4 860	1	20 575 ± 20	4 859	1
p_2...	20 980 ± 20	4 765	1,0 ± 0,5	21 000 ± 20	4 760,5	2,6 ± 1,1
p_3...	21 190 ± 20	4 718	4,2 ± 1,5	21 165 ± 20	4 723,5	4,1 ± 1,7
p_4...	21 290 ± 20	4 695,5	4,5 ± 1,4	21 320 ± 20	4 689	3,1 ± 1,3
p_5...	21 635 ± 20	4 621	5,2 ± 2,1	21 610 ± 20	4 626	2,7 ± 1,1
p_6...	21 760 ± 20	4 594	5,4 ± 1,6	21 755 ± 20	4 595	2,6 ± 1,1
p_7...	—	—	—	22 170 ± 20	4 509	4,0 ± 1,6
p_8...	22 365 ± 20	4 470	4,5 ± 1,8	22 295 ± 20	4 484	4,2 ± 1,7
p_9...	22 465 ± 20	4 450	6,0 ± 1,5	22 470 ± 20	4 449	3,5 ± 1,4
p_{10}...	22 585 ± 20	4 426,5	3,3 ± 1,2	—	—	—

(*b*).	σ (cm^{-1}).	λ (Å).	I'.	σ (cm^{-1}).	λ (Å).	I'.
q_1...	20 595 ± 10	4 854	1	20 595 ± 10	4 854	1
q_2...	20 980 ± 10	4 765	0,6 ± 0,2	20 985 ± 15	4 764	2,5 ± 1,0
q_3...	21 180 ± 10	4 720	6,1 ± 1,9	21 185 ± 15	4 719	4,8 ± 2,0
q_4...	21 290 ± 10	4 695,5	3,9 ± 1,2	-	—	—
q_5...	21 620 ± 10	4 624	3,8 ± 1,2	21 710 ± 20	4 605	1,4 ± 0,6
q_6...	21 765 ± 10	4 593	4,1 ± 1,3			
q_7...	22 170 ± 10	4 509,5	0,5 ± 0,2	22 235 ± 20	4 496	3,8 ± 1,5
q_8...	22 350 ± 10	4 473	6,1 ± 1,9			
q_9...	22 460 ± 10	4 451	10,0 ± 3,0	22 455 ± 20	4 452	3,5 ± 1,4
q_{10}...	22 570 ± 10	4 429,5	2,3 ± 0,7			

La mesure à diverses températures de l'intensité de la raie r_3 de fluorescence du cristal excité par une bande large (4 400-4 750 Å) est donnée par la figure 5. La décroissance observée peut s'expliquer par l'apparition entre 77 et 300°K de la fluorescence, précédemment étudiée à 300°K ([6]), à partir de niveaux de ($^3P_1$, $^1I_6$) vers des niveaux inférieurs à $^3P_0$. Ce phénomène radiatif limiterait ainsi le peuplement du niveau $^3P_0$ qui se fait par désexcitation non radiative des niveaux supérieurs.

(*) Séance du 20 février 1967.

(1) F. Martin-Brunetière, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1657.

(2) Fabriqués par le Centre de Recherche de la Compagnie générale d'Électricité à Marcoussis (Essonne).

(3) F. Varsanyi et G. H. Dieke, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1066.

(4) F. Varsanyi, *Electronique quantique* (*Comptes rendus de la 3e Conférence internationale*, Dunod, Paris, 1964, p. 787).

(5) F. Martin-Brunetière et R. Jansen, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2629.

(6) F. Martin-Brunetière et C. Delsart, *Comptes rendus*, 263, 1966, p. 572.

(*Laboratoire Aimé Cotton,*
Centre National de la Recherche Scientifique,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

174581. — Imp. Gauthier-Villars. — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.

ARTICLE III

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 268, p. 85-88 (6 janvier 1969). Série B

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude de l'excitation visible et ultraviolette de la fluorescence des ions* Pr^{3+} *dans* $AlLaO_3$. Note (*) de MM. **Christian Delsart**, **Jean Fuerxer**, Mmes **Françoise Martin-Brunetière** et **Nicole Pelletier-Allard**, présentée par M. Pierre Jacquinot.

Par enregistrement de la variation d'intensité de raies de fluorescence en fonction de la fréquence de la radiation excitatrice, nous étudions les processus de désexcitations non radiatives des niveaux $^3P_2$, $^1I_6$, $^3P_1$ de l'ion Pr^{3+} dans $AlLaO_3$; en éclairant le cristal par une raie laser, nous observons un spectre de fluorescence mettant en évidence un équilibre thermique au-dessus du niveau excité $^3P_0$ s'étendant sur une hauteur de 1800 cm^{-1}; enfin, une excitation de paires d'ions Pr^{3+} au moyen de lumière ultraviolette monochromatique de fréquence appropriée, se traduit par la fluorescence simultanée de plusieurs niveaux dans le visible.

Nous avons donné précédemment [(1), (2), (3)] quelques résultats de spectrométrie où nous comparions, d'une part, le profil obtenu par excitation monochromatique en fréquence continûment variable, de certaines transitions électroniques de fluorescence de l'ion Pr^{+3} dans $AlLaO_3$ cristallin, et, d'autre part, le profil d'absorption par le cristal de la bande excitatrice. Les concentrations utilisées étaient de 0,1 et 0,5 % de terre rare et la région spectrale explorée s'étendait de 4 300 à 5 100 Å.

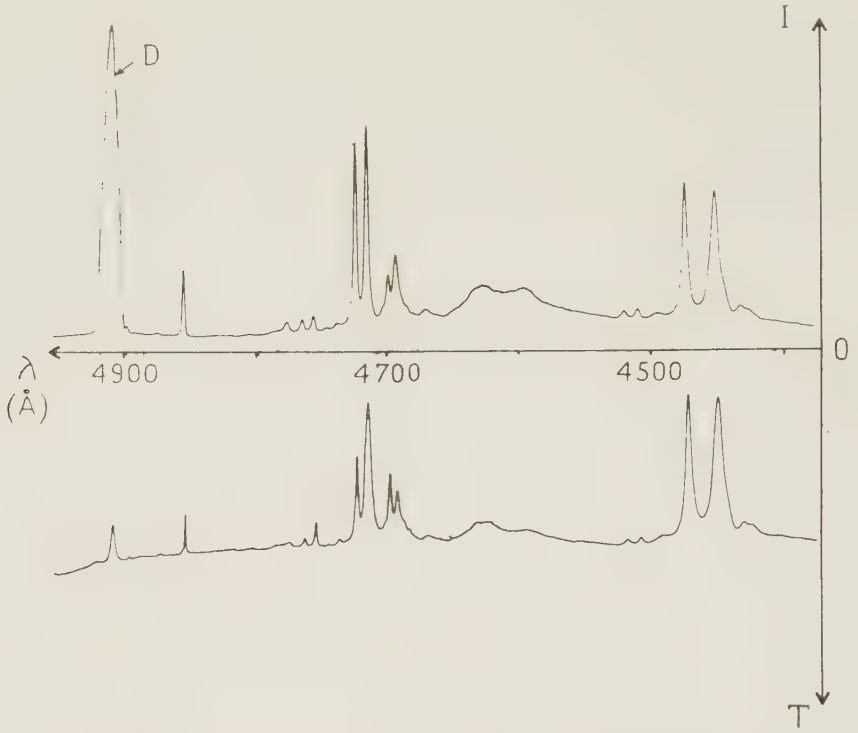
Ces expériences ont été poursuivies avec un montage présentant plusieurs améliorations par rapport au précédent : en premier lieu, le spectre d'absorption par le cristal de la bande excitatrice est obtenu par l'intermédiaire d'un ratiomètre (4) permettant d'enregistrer le rapport du flux lumineux transmis par le cristal, au flux incident. Ensuite, des appareils à réseau remplacent les appareils à prismes ayant servi dans nos premières mesures. Le schéma du montage expérimental (1) est conservé, mais M_1 est un monochromateur Sopra, type Ebert-Fastie, de focale 1150 mm; M_2 est un monochromateur Coderg, type Czerny-Turner, de focale 300 mm. La bande passante triangulaire découpée dans le spectre de la source par le monochromateur Sopra a une largeur moyenne de 1 Å entre 4 300 et 5 450 Å. Le monochromateur Coderg, utilisé à faible résolvance, sélectionne les raies de fluorescence observées.

Processus non radiatifs au-dessus de $^3P_0$. — L'excitation monochromatique de la raie de fluorescence r_3 (2) (4 909 Å, 20 365 cm^{-1}) correspondant à la transition $^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ (229 cm^{-1}) a été étudiée de nouveau à 77 et 300°K et comparée aux spectres d'absorption à ces deux températures : nous observons que, pour une même température (*cf. fig.*, T = 77°K), les deux profils obtenus sont pratiquement semblables, les écarts d'intensité proviennent des différents effets de polarisation dus aux deux montages.

Ces résultats sont assez précis pour montrer sans ambiguïté que les niveaux $^3P_2$, $^1I_6$ et $^3P_1$, quand ils sont excités sélectivement, se dépeuplent de façon prédominante par des processus non radiatifs au profit de $^3P_0$, et provoquent ainsi l'importante fluorescence de ce dernier.

De plus, le rapport signal sur bruit se trouvant être meilleur en excitation monochromatique qu'en absorption, l'étude de ces spectres a complété celle des spectres d'absorption photométrique.

Équilibre thermique entre les niveaux de $^3P_0$, $^3P_1$ et $^3P_2$. — Nous avons signalé [3] que, à 300°K, nous observons une fluorescence à partir du niveau $^3P_1$, en particulier pour une fréquence excitatrice égale à celle de $^3H_{5\,(220\,cm^{-1})} \rightarrow {}^3P_0$, ce qui met en évidence un équilibre de



I (en unités arbitraires) : intensité à 77°K de la raie de fluorescence r_3 de Pr^{3+} : $AlLaO_3$ (0,5 %) en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice, entre 4 950 et 4 350 Å.

T (en unités arbitraires) : transmission à 77°K du même cristal dans la même région que l'excitation (les raies d'absorption sont dues aux transitions $^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$, $^3P_1$, $^1I_6$, $^3P_2$).

D : diffusion de la bande excitatrice.

Boltzmann entre $^3P_0$ et $^3P_1$ séparés de 600 cm^{-1}. Nous avons ici vérifié que, à toute fluorescence du niveau $^3P_0$, correspond, à 300°K, une fluorescence proportionnelle de $^3P_1$. Pour cela, à cette température, nous avons enregistré le spectre d'excitation monochromatique de la raie de fluorescence notée r_1 [2] (5 435 Å, 18 394 cm^{-1}) correspondant à la transition $^3P_0 \rightarrow {}^3H_{4\,(2200\,cm^{-1})}$. Nous avons procédé de même pour la transition $^3P_1 \rightarrow {}^3H_{4\,(2290\,cm^{-1})}$ sur la raie h_9 [3] (5 290 Å, 18 900 cm^{-1}). Nous avons constaté que les profils obtenus étaient semblables à celui obtenu par excitation monochromatique de la raie r_3 à 300°K, mis à part le pic de diffusion de la bande excitatrice par le cristal.

Partant de la constatation de l'équilibre de population entre $^3P_0$ et $^3P_1$ ci-dessus mentionné, nous avons cherché à le mettre en évidence entre $^3P_0$, $^3P_1$ et $^3P_2$ en nous efforçant d'obtenir une fluorescence directe de $^3P_2$, situé à 1800 cm^{-1} au-dessus de $^3P_0$: le rapport des populations à 300°K entre deux niveaux séparés de 1800 cm^{-1} n'étant plus que de 1,8.10^{-4}, nous avons dû réaliser l'excitation monochromatique à l'aide d'un laser C. S. F. continu, à argon ionisé, d'une puissance de 200 mW sur la longueur d'onde 4 880 Å (20 486 cm^{-1}). Comme cette longueur d'onde est proche de celle de la transition $^3H_{4(229\,cm^{-1})} \rightarrow {}^3P_0$ située à 4 909 Å, cette excitation par laser permet de peupler considérablement le niveau $^3P_0$. Les spectres de fluorescence, obtenus au spectrographe Huet A II, montrent quatre raies de fluorescence faibles et larges dont les fréquences coïncident avec celles des quatre raies d'absorption à 300°K attribuées aux transitions entre niveaux de $^3H_4$ et de $^3P_2$.

Ces expériences montrent, en particulier, que la durée de vie radiative du niveau $^3P_0$ relativement à celle des niveaux d'énergie supérieure est suffisamment grande pour qu'un équilibre de Boltzmann ait le temps de s'établir entre $^3P_0$, $^3P_1$ et $^3P_2$, permettant d'obtenir une fluorescence directe de ceux-ci à température ordinaire. Il faut toutefois noter que cette durée de vie est assez faible pour permettre une probabilité de transition entre $^3H_{4\,(229\,cm^{-1})}$ et $^3P_0$ d'environ 50 fois plus grande [et non seulement 30 fois ainsi que nous l'avions estimé à partir d'enregistrements de plaques photographiques ([3])] à celle, déjà importante, de $^3H_{4\,(0\,cm^{-1})} \rightarrow {}^3P_0$, comme on peut le calculer à partir des enregistrements photométriques d'absorption et de fluorescence.

Des mesures récemment entreprises à l'Institut d'Optique ont donné, à 300°K, une durée de vie du niveau $^3P_0$ de l'ordre de 20 µs, valeur qui répond bien aux deux conditions précédentes ([7]).

Fluorescence par excitation de paires d'ions. — L'ion Pr^{3+} n'a pas de niveaux dans l'ultraviolet entre $^3P_2$ et $^1S_0$, ce dernier étant situé vers 50 000 cm^{-1} ; ainsi, une excitation de fréquence supérieure à celle de $^3P_2$ ne peut donner lieu à des désexcitations sur les niveaux de l'ion Pr^{3+} comme le confirme, par exemple, l'absence de fluorescence quand on excite le cristal par la radiation 3 663 Å (27 292 cm^{-1}) d'une lampe « Mineralight UVS 22 » (20 W). Nous avons aussi éclairé le même cristal dopé au praséodyme par les différentes radiations d'une lampe « Mineralight UVS 12 » (20 W), et lors du passage sur la radiation 2 537 Å (39 405 cm^{-1}) nous avons observé au spectrographe Huet A II, les raies de fluorescence correspondant aux transitions $^3P_0 \rightarrow {}^3H_{4\,(0,\,179\,et\,229\,cm^{-1})}$, $^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ et $^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$, en plus de la fluorescence relative à la transition $^1D_2 \rightarrow {}^3H_{4\,(0,\,179\,et\,229\,cm^{-1})}$.

Pour interpréter cette expérience, nous remarquons que la différence entre 39 405 cm^{-1} et la fréquence du niveau supérieur de $^1D_2$ (16 832 cm^{-1})

(1)

est égale à 22 573 cm $^{-1}$, fréquence moyenne du groupe de raies attribuées à des transitions à partir des niveaux vibrationnels de $^3P_2$; ainsi, à la précision de l'expérience près, il semble que nous soyons dans un cas où les photons d'énergie 39 405 cm^{-1} excitent les ions Pr^{3+} par paires [(5), (6)], peuplant, d'une part, les sous-niveaux de $^1D_2$ et, d'autre part, ceux de $^3P_2$, des transitions non radiatives peuplant ensuite $^3P_0$ à partir des niveaux de $^3P_2$.

Notons que, en réalisant ces expériences à 300, 77 et 4,2°K, nous avons observé une répartition thermique de population entre les sous-niveaux de $^1D_2$, l'excitation étant, dans ce cas, suffisante pour qu'on puisse observer à la fois la désexcitation non radiative des sous-niveaux de $^1D_2$ vers celui de plus basse fréquence, et la fluorescence directe de chacun; le phénomène est le même que celui signalé précédemment, à 300°K, dans les équilibres thermiques observés au-dessus de $^3P_0$. L'excitation directe de $^1D_2$ probablement toujours trop faible, ne nous avait jamais permis d'observer de fluorescence autre que celle partant du sous niveau le plus bas.

Les processus de désexcitation non radiative et d'absorption par paires ainsi mis en évidence peuvent être intéressants pour réaliser des pompages optiques sur les niveaux $^3P_0$ et $^1D_2$ de l'ion Pr^{3+} dans l'aluminate de lanthane.

(*) Séance du 16 décembre 1968.

(1) C. Delsart, J. Fuerxer et F. Martin-Brunetière, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 815.

(2) F. Martin-Brunetière, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1657.

(3) F. Martin-Brunetière et C. Delsart, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 572.

(4) J. Fuerxer, *Thèse*, Orsay, 1967.

(5) F. Varsanyi et G. H. Dieke, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 1961, p. 442.

(6) D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1962.

(7) Communication personnelle de MM. Pradère et Mysyrowicz.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S. II, Faculté des Sciences d'Orsay*, Bâtiment 505, 91-*Orsay, Essonne.*)

178904. — Imp. Gauthier-Villars. — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.

ARTICLE IV

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 263, p. 744-747 (19 septembre 1966). Série B

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude et classification de raies d'origine vibrationnelle du spectre de fluorescence de l'ion* Pr^{3+} *dans un monocristal de* $AlLaO_3$. Note de M. CHRISTIAN DELSART, présentée par M. Alfred Kastler.

Certaines raies du spectre de fluorescence, par leur variation en fonction de la température, leur largeur, leur intensité, ont pu être attribuées à des transitions d'origine vibrationnelle. Un ordre de grandeur du coefficient de couplage linéaire électron-phonon a été calculé pour la raie la plus intense.

En vue d'une étude des raies d'origine vibrationnelle, les spectres de fluorescence de monocristaux de $AlLaO_3$ dopés au praséodyme (1) (0,5 et 0,1 %) ont été obtenus dans le domaine du visible, en lumière polarisée et aux températures suivantes : 1,7, 4,2, 20, 77 et 300°K. Les sources utilisées sont, d'une part, une lampe à arc de zirconium nécessitant des temps de pose de l'ordre de quelques heures, et d'autre part une lampe au xénon permettant des poses plus courtes (quelques minutes). Un monochromateur ou des filtres de bandes passantes variables ont permis, par suppression du fond continu de diffusion, d'améliorer le contraste nécessaire à l'obtention des spectres vibrationnels. La résolvance du spectrographe utilisé (Huet, A II), environ 7 000, est suffisante pour obtenir, avec un contraste optimal, une bonne résolution des raies vibrationnelles souvent très larges.

L'étude préalable des niveaux électroniques d'absorption et de fluorescence [(2), (3), (4)] a facilité la recherche des raies beaucoup plus larges que les raies électroniques et d'intensité très faible, que nous attribuons à des transitions vibrationnelles. Le tableau donne les raies électroniques et les raies que nous pensons être d'origine vibrationnelle les accompagnant; nous avons relevé les nombres d'onde $\sigma(cm^{-1})$ mesurés normalement pour une température de 20°K, ou, marqués d'un astérisque, pour 300°K lorsque les raies n'apparaissent qu'à cette température, les longueurs d'onde $\lambda(\text{Å})$, les intensités I, et les largeurs L des composantes de polarisation π et σ.

Le spectre est composé de cinq régions de fluorescence dans lesquelles les raies électroniques conservent les notations données précédemment [(3), (4)], et les raies que nous étudions ici correspondant respectivement à ces cinq régions sont notées u_i, v'_j, v_k, w_l, t_m. En ce qui concerne ces raies, on n'observe aucun changement dans le spectre entre les concentrations de 0,1 et 0,5 % de praséodyme : les interactions entre ions Pr^{3+} sont sans doute encore insuffisantes à 0,5 % pour perturber les transitions d'origine vibrationnelle.

Pour les groupes u, v, w, t, nous avons calculé les différences ω exprimées en cm^{-1} entre la fréquence de la raie que nous pensons être la raie à zéro

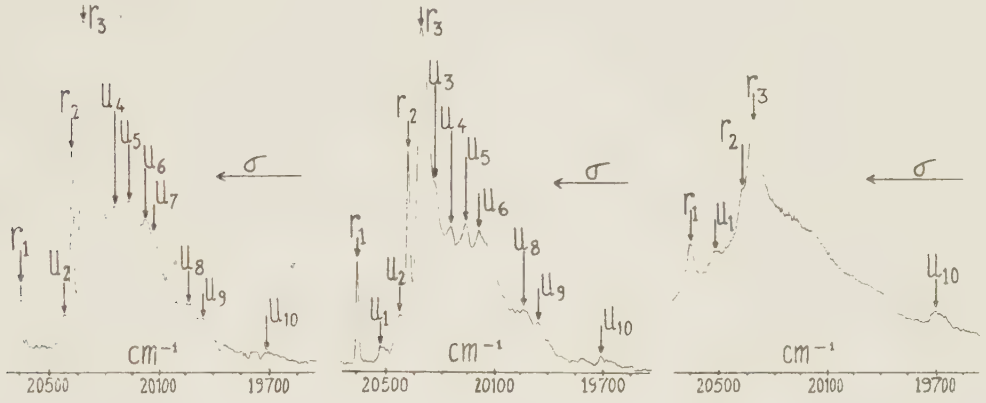
			I, L.				
			π.		σ.		
	σ (cm^{-1}).	λ (Å).	T : 20° K.	T : 300° K.	T : 20° K.	T : 300° K.	ω (cm^{-1}).
r_1	20 594	4 854,4	–	–	tf, te	f, l	–
u_1 (*)....	20 513 (± 3)	4 874	–	tf, tl	–	tf, tl	—148
u_2	20 446 (± 3)	4 890	ttf, tl	.....	ttf, tl	.....	— 81
r_2	20 415	4 897,0	–	–	f, e	f, l	–
r_3	20 365	4 909,0	TF, tl	TF, tl	TF, tl	TF, tl	0
u_3	20 320 (± 5)	4 920	tf, tl	.....	tf, tl	.....	45
u_4	20 267 (± 3)	4 933	tf, tl	.....	tf, tl	.....	98
u_5	20 212 (± 3)	4 946	tf, tl	.....	tf, tl	.....	153
u_6	20 165 (± 3)	4 958	tf, tl	.....	tf, tl	.....	200
u_7	20 130 (± 3)	4 966	tf, tl	.....	tf, tl	.....	235
u_8	19 995 (± 5)	5 000	ttf, tl	.....	ttf, tl	.....	370
u_9	19 950 (± 5)	5 011	ttf, tl	.....	ttf, tl	.....	415
u_{10}	19 710 (± 10)	5 072	ttf, tl	ttf, tl	ttf, tl	ttf, tl	655
h_7 (*)....	18 956	5 273,9	–	m, l	–	f, l	–
h_8 (*)....	18 926	5 282,3	–	–	–	m, l	–
h_9 (*)....	18 900	5 289,5	–	tf, e	–	F, l	–
v' (*)....	de 18 800 à 18 650	de 5 317 à 5 360	–	tf, ..	–	ttf, ..	–
r_4	18 394	5 435,0	f, l	.....	F, l	.....	0
r_5	18 360	5 445,1	tf, e	.....	f, e	.....	–
r_6	18 326	5 455,2	f, e	.....	–	.....	–
r'_6	18 299	5 463,3	–	–	tf, l	–	–
v_1	18 261 (± 3)	5 475	–	–	tf, tl	.....	133
v_2	18 187 (± 3)	5 497	–	–	tf, tl	.....	207
r_7	16 509	6 055,6	F, l	F, tl	f, l	f, tl	–
r_8	16 465	6 071,8	tf, l	.....	tf, l	.....	–
h_{13} (*)...	16 415	6 090,3	–	tf, e	–	tf, e	–
r_9	16 330	6 122,0	f, l	f, tl	F, l	F, tl	0
w_1	16 219 (± 5)	6 164	ttf, tl	.....	tf, tl	.....	111
h_{14} (*)...	16 178	6 179,5	–	–	–	tf, e	–
w_2	16 164 (± 5)	6 185	ttf, tl	.....	tf, tl	.....	166
w_3	16 117 (± 5)	6 203	ttf, tl	.....	tf, tl	.....	213
w_4	16 075 (± 5)	6 219	ttf, tl	.....	tf, tl	.....	255
w_5	15 937 (± 7)	6 273	–	–	ttf, tl	ttf, tl	393
w_6	15 740 (± 5)	6 351	ttf, tl	tf, tl	tf, tl	tf, tl	590
w_7	15 690 (± 5)	6 372	ttf, tl	tf, tl	tf, tl	tf, tl	640
r_{10}	15 303	6 532,9	f, e	m, l	f, e	F, l	0
t_1	15 212 (± 5)	6 572	–	f, tl	tf, tl	m, tl	91
t_2 (*)....	15 105 (± 5)	6 618	–	tf, tl	–	tf, tl	198

Notation des intensités : TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ttf, extrêmement faible; ....., non mesurable.

Notations des largeurs : tl, très large; l, large; e, étroite.

(*) Mesurés pour une température de 300°K.

phonon (telle que $\omega = 0$) et les fréquences des raies d'origine vibrationnelle; le groupe φ' n'est pas résolu et n'existe qu'à 300°K. La figure montre l'évolution du groupe u entre 20 et 300°K pour la polarisation σ. La raie correspondante à zéro phonon, r_3 (transition $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, 229 cm^{-1}), n'est pas polarisée: or, il a été montré (5) que la probabilité de transition radiative entre le niveau vibrationnel de nombre quantique p de l'état électronique k noté (k, p), et le niveau (k', p'), est donnée par le produit de la probabilité de transition électronique « pure » relative à la raie à zéro phonon (de $p = 0$ à $p' = 0$), par une intégrale de recouvrement des



Groupe u, T 20°K; Groupe u, T 77°K; Groupe u, T 300°K.

fonctions d'ondes vibrationnelles. De même que la raie r_3, le spectre vibrationnel u n'est pas polarisé; on vérifie ici que les intégrales de recouvrement sont indépendantes de la polarisation optique.

Un couplage linéaire faible (7) pour la transition $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (229 cm^{-1}) explique d'une manière satisfaisante le spectre vibrationnel du groupe u : à une température de 4,2°K, les raies u_3, u_4, u_5, u_7, u_8, u_9, u_{10} existent seules; nous les attribuons à des raies à un phonon (de $p = 0$ à $p' = 1$). La probabilité de transition de ces raies rapportée à celle de la raie r_3, varie de 0,05 à 0,02 environ; la probabilité de transition théorique d'une raie à n phonons étant proportionnelle à $S^n/n!$ où S est un coefficient caractérisant le couplage linéaire [(6), (7)], on trouve que, pour $n = 1$, S varie de 0,05 à 0,02; dans ce cas, les raies à deux phonons auraient des probabilités de transition (rapportées à celle de r_3) variant de 10^{-3} à 2.10^{-4}, et ne pourraient être détectées dans nos conditions expérimentales.

La raie u_2 ($\omega = -81$ cm^{-1}), non visible à 1,7 et 4,2°K, apparaît très faiblement à 20°K et son intensité augmente avec la température : elle s'expliquerait par une transition entre le niveau vibrationnel ($^3P_0$, $p = 1$) et le niveau ($^3H_4$, $p' = 0$), le niveau de départ commençant à être peuplé selon la loi de Boltzmann, de façon suffisante pour que cette

raie puisse être observée. De même, l'existence à 77°K de la raie $u_1(\omega = -148\ \text{cm}^{-1})$ non visible à 1,7, 4,2 et 20°K s'expliquerait par la transition $({}^3P_0, p=1) \rightarrow ({}^3H_4, p'=0)$.

A une température de 300°K, l'apparition d'autres transitions vibrationnelles et l'élargissement général des raies rend le spectre complexe et sans structure.

L'asymétrie de la raie r_3 à basse température peut s'expliquer par le couplage quadratique : le demi-phonon résiduel à 0°K entraînerait des déplacements en fréquence de la raie à zéro phonon, différents selon les modes couplés à la transition, et seule la raie résultante serait observable. Ceci semble être confirmé par l'étude de r_3 avec un spectrographe de résolvance 90 000 : elle reste en effet asymétrique et indécomposable aux températures utilisées.

Le groupe φ' n'apparaît qu'à 300°K et son absence de structure ne permet pas la détermination des (ou de la) raies à zéro phonon. La raie r_4, seule raie forte au voisinage du groupe φ, est polarisée en τ de même que les raies vibrationnelles φ_1 et φ_2 ; elle est probablement la raie à zéro phonon de ce groupe. Les raies r_7 et r_9, toutes deux fortes, pourraient *a priori* être considérées comme raies à zéro phonon pour le groupe ω, mais les raies de ce dernier ayant la même polarisation que r_9, nous pensons que celle-ci est à l'origine du groupe ω. Les raies t_1 et t_2 très larges (environ 40 cm^{-1}) légèrement polarisées en τ, semblent attachées à r_{10}, raie forte polarisée en τ.

La comparaison de toutes les fréquences ω montre une répartition en « groupes » qu'il serait intéressant de comparer aux fréquences des vibrations normales non encore étudiées de la matrice cristalline $AlLaO_3$.

(1) Fabriqués par le Centre de Recherche de la Compagnie Générale d'Électricité de Marcoussis (Essonne).

(2) F. Martin-Brunetière et R. Jansen, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2629.

(3) F. Martin-Brunetière, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1657.

(4) F. Martin-Brunetière et C. Delsart, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 572.

(5) W. E. Bron, *Phys. Rev.*, 140, 1965, p. A 2005.

(6) M. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3939.

(7) J. J. Markham, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 1959, p. 956.

(*Laboratoire A. Cotton, C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

173142. — Imp. Gauthier-Villars. — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Imprimé en France.

ARTICLE V

LE JOURNAL DE PHYSIQUE TOME 32, JUILLET 1971, PAGE 507

Classification
Physics Abstracts :
18.00, 18.10

INTENSITÉS DES RAIES D'ABSORPTION OPTIQUE DES IONS Pr^{3+} DANS $LaAlO_3$

par C. DELSART et N. PELLETIER-ALLARD

Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S. II, Faculté des Sciences, 91, Orsay

(*Reçu le 23 Décembre 1970*)

Résumé. — Les forces d'oscillateur des raies d'absorption visible de l'ion praséodyme dans l'aluminate de lanthane ont été mesurées, puis interprétées au moyen d'une méthode paramétrique suivant la théorie de Judd-Ofelt. Malgré les imprécisions dues à des échantillons cristallins maclés et quelques incertitudes sur les fonctions d'onde qui proviennent d'un autre calcul paramétrique, celui du spectre énergétique, les différences entre valeurs observées et calculées sont au plus égales aux erreurs expérimentales. Ces résultats montrent la validité du traitement utilisé et permettent son application à l'étude des phénomènes radiatifs de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$.

Abstract. — Oscillator strengths corresponding to visible absorption lines of praseodymium ions in lanthanum aluminate have been measured, and interpreted by use of a parametric method according to the Judd-Ofelt theory. In spite of errors due to imperfect crystalline samples and the inadequacy of the wave functions available from another parametric computation which was carried out to interpret the energy spectrum, it is shown that the differences between observed and calculated values do not exceed experimental uncertainties. These results demonstrate the validity of the method used here, and allow to study radiative phenomena of the Pr^{3+} ion in $LaAlO_3$.

I. **Introduction.** — Les spectres optiques des ions terres rares dans les matrices cristallines sont relatifs à des transitions, généralement dipolaires électriques, entre niveaux Stark de la configuration fondamentale f^N. Ces transitions, soumises à la règle de parité, proviennent du mélange des fonctions d'onde de la configuration fondamentale avec les fonctions d'onde de parité opposée appartenant à d'autres configurations. Le calcul de leurs intensités nécessiterait donc la connaissance des énergies et fonctions d'onde de ces configurations, ainsi que de la partie impaire du potentiel cristallin, responsable de leur mélange. Cependant, moyennant quelques approximations, on peut rendre compte des effets du mélange des configurations et de l'action de la composante impaire du champ cristallin par un opérateur effectif qui dépend d'un certain nombre de paramètres ajustables [1], [2]. Cette méthode a été utilisée par différents auteurs dans le but d'expliquer les intensités observées dans les spectres d'ions terres rares en solution [1] ou dans un cristal [3], [4], [5], [6]. Il nous a paru intéressant d'entreprendre une telle étude dans le cas du praséodyme IV placé en substitution dans un cristal d'aluminate de lanthane. Il présente en effet l'avantage d'avoir un spectre énergétique très bien connu [7] et interprété avec précision [8]. Nous avons donc mesuré les forces d'oscillateur de toutes les raies d'absorption du visible, c'est-à-dire relatives aux transitions reliant le niveau de base aux différentes composantes dues au champ cristallin des niveaux $^1D_2$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ et $^1I_6$. Nous avons par ailleurs calculé, en utilisant la méthode introduite par Judd, les éléments de matrice du dipôle électrique agissant entre les sous-niveaux considérés.

Dans un second temps, et en utilisant les fonctions d'onde trouvées dans le calcul des niveaux d'énergie, nous avons interprété les 18 forces de raies étudiées au moyen de 6 paramètres ajustables et tenté d'expliquer l'origine des divergences observées entre valeurs théoriques et données expérimentales.

II. **Méthodes expérimentales.** — A. PRINCIPE DE LA DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES FORCES D'OSCILLATEUR. — L'intensité d'une raie d'absorption est mesurée par sa force d'oscillateur f, qui se déduit des mesures d'intégration du spectre d'absorption par la relation :

$$f = \frac{mc}{\pi e^2} \cdot \frac{1}{N} \cdot \eta \cdot \int \alpha \, d\nu$$

où N est le nombre total d'ions actifs par cm^3 et α est le coefficient d'absorption (cm^{-1}).

Le facteur correctif η [5] caractéristique du milieu prend respectivement les valeurs $9n/(n^2+2)^2$ et $1/n$ (où n est l'indice de réfraction de la matrice) pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques. Pour la matrice $LaAlO_3$, $n \simeq 2{,}00$ [9], et le facteur correctif η, de valeur 1/2 dans les deux cas, ne dépend pas de la nature des transitions étudiées.

La force d'oscillateur s'exprime alors par la relation :

$$f = 3{,}048 \times 10^{-11} \frac{1}{C} \int \alpha \, d\sigma \qquad (1)$$

où σ est le nombre d'onde (cm^{-1}) et C est la concentration en ions Pr^{3+} substitués aux ions La^{3+}.

La valeur retenue du volume d'une molécule $LaAlO_3$ à basse température (54,0 $Å^3$) est obtenue par extrapolation de la courbe de Geller et Bala [10].

B. Echantillons utilisés. — Nous avons effectué nos études sur des polycristaux parallélépipédiques taillés dans des échantillons fabriqués à l'aide de la méthode de Verneuil par le Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité (91-Marcoussis) [11]. Ces polycristaux sont fortement maclés, et nous avons choisi trois d'entre eux, de concentrations approximatives 0,01 %, 0,1 % et 0,5 % en ions Pr^{3+}, pour lesquels la désorientation des monocristaux les uns par rapport aux autres était la plus faible. Ces échantillons ont été taillés avec les faces parallèles et perpendiculaires à la direction moyenne de l'axe ternaire, afin de pouvoir travailler en lumière polarisée.

C. Techniques expérimentales. — Les spectres d'absorption dans le visible ont été effectués à l'aide du S. I. A. C., spectromètre intégrateur conçu à partir d'un appareil Sopra, et d'un cryostat à régulation de température, cet ensemble ayant été réalisé par J. Fuerxer [12].

Le cryostat à régulation de température, métallique, utilise les principes de refroidissement par conduction d'hélium gazeux et d'échauffement de l'échantillon à l'aide d'une résistance chauffante asservie. Ce cryostat permet de travailler à une température fixée comprise entre 4,2 °K et 10 °K, températures auxquelles les transitions ne proviennent que du niveau de base.

Le spectromètre Sopra à réseau, de type Ebert Fastie, de focale 1 150 mm, découpe dans le spectre continu d'une lampe tungstène iodine 100 W une bande passante de longueur d'onde λ et de largeur spectrale variant de 0,05 Å à 0,1 Å. La largeur de la fonction d'appareil reste donc faible devant les largeurs des raies d'absorption considérées, et il ne nous a pas paru nécessaire de déconvoluer nos enregistrements.

Une lame semi-transparente prélève avant le cristal une partie du flux qui est envoyée sur un photomultiplicateur « de référence ». Le flux restant traverse le cristal et est envoyé sur le photomultiplicateur « signal ». Le rapport de l'intensité lumineuse après et avant le cristal est enregistré par l'intermédiaire d'un « ratiomètre ». Ce système intègre simultanément signal de référence et signal du flux transmis par le cristal, le temps d'intégration étant déterminé par le signal de référence et suivi d'une remise à zéro. Après transfert en mémoire, celle-ci est lue, après division, par un millivoltmètre enregistreur.

La figure 1 donne un exemple des enregistrements obtenus. Le spectre de transmission dû à l'ion Pr^{3+} défini par le rapport s/s_0, où s_0 est le signal à absorption nulle de l'ion Pr^{3+} et s le signal pour les raies d'absorption de l'ion Pr^{3+}. Le fond continu d'absorption résiduel de la matrice, les réflexions sur les faces du cristal et les diffusions n'interviennent donc pas dans ce rapport.

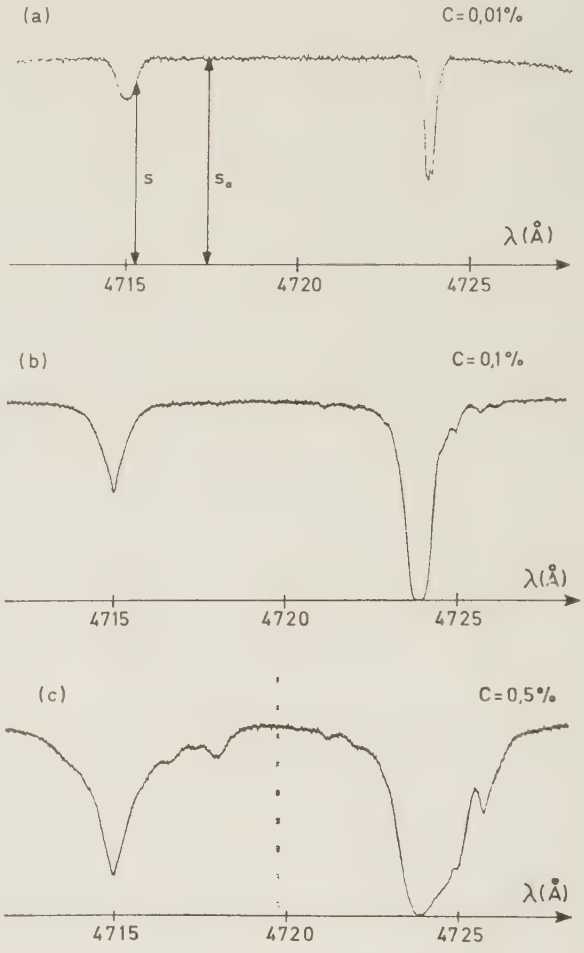


Fig. 1. — Spectres de transmission en polarisation σ correspondant aux transitions 4 715 Å $\left({}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1(E)\right)$ et 4 724 Å $\left({}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1(A)\right)$ de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ aux concentrations C = 0,01 %, 0,1 % et 0,5 %. Les ordonnées sont en unités arbitraires.

D. Méthode de détermination des forces d'oscillateur. — La détermination des forces d'oscillateur se ramène à la mesure de l'intégrale $I = \int \alpha \, d\sigma$ (formule 1). Pour les spectres de transmission,

$$I = \frac{1}{d} \int \mathrm{Log} \frac{s_0}{s} \, d\sigma \qquad (2)$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

La mesure se ramène à celle de l'aire délimitée par la raie d'absorption sur les enregistrements pour les raies d'absorption faibles et à celle de l'aire délimitée par la courbe $\mathrm{Log}\,(s_0/s)$ obtenue point par point, pour les raies d'absorption plus intenses.

Les rapports s_0/s de l'ordre de 10^3, 10^4..., ne peuvent être distingués sur les enregistrements. La figure

1*b*, *c* illustre cette « saturation » des spectres de transmission. La courbe Log (s_0/s) obtenue pour les s moyens est alors extrapolée à l'aide d'un profil combinaison linéaire des fonctions gaussienne et lorentzienne.

Les aires ont été mesurées dans tous les cas à l'aide d'un planimètre OTT Kempten avec lequel les erreurs de mesure et de lecture sont négligeables devant les erreurs d'expérience et de dépouillement.

E. Causes d'erreur au dépouillement. — 1) *Incertitude sur la position du zéro.* — Le signal zéro ($s = 0$) correspondant à une absorption importante de l'ion Pr^{3+} n'est en pratique pas confondu avec le zéro du photomultiplicateur signal. Il subsiste un signal résiduel qui provient de la lumière blanche parasite due à la diffusion du réseau du spectromètre. Sauf dans le cas de raies d'absorption intenses, ce signal résiduel (même réduit par des filtres soigneusement choisis) n'est pas connu et introduit une incertitude sur la position du zéro de l'enregistrement, et donc sur s_0 et s.

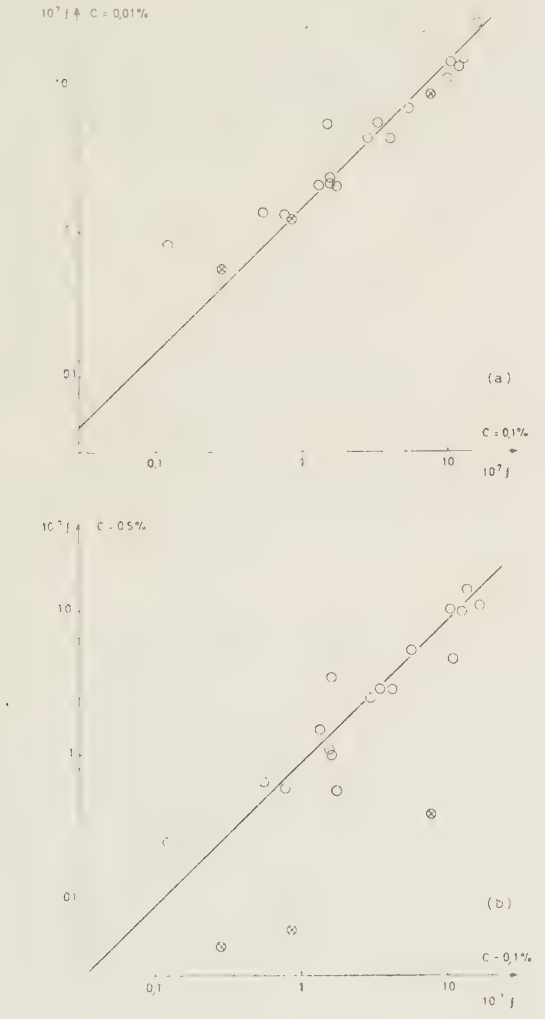


Fig. 2. — Comparaison des forces d'oscillateur mesurées pour les concentrations 0,01 % (*a*) et 0,5 % (*b*) avec les forces d'oscillateur mesurées pour la concentration 0,1 %. Les coordonnées sont en échelle logarithmique. Les transitions théoriquement interdites sont notées d'une croix.

2) *Dédoublement des niveaux dégénérés de l'ion* Pr^{3+}. — Toutes les transitions étudiées proviennent du niveau de base qui, dégénéré dans l'approximation de la symétrie D_3, est faiblement dédoublé comme tous les niveaux E par une composante de basse symétrie du champ cristallin. Ces décompositions se traduisent par des raies d'absorption doubles pour les transitions vers les niveaux A, quadruples pour les transitions vers les niveaux E (Fig. 1). La population totale du niveau de base restant constante à basse température, les forces d'oscillateur dans l'approximation D_3 correspondent bien à l'absorption globale des raies doubles et quadruples.

L'extrapolation correcte des raies « saturées » nécessite la connaissance des valeurs des décompositions des niveaux E, et en particulier du niveau de base. O. Robaux [13] a réalisé la décomposition de l'enregistrement à 4,2 °K pour une concentration de 0,01 % de Pr^{3+} de la raie double 4 724 Å en deux raies de même profil et d'intensités dans le rapport de Boltzmann $\exp(-hc\delta\sigma/kT)$. La reconstitution du profil enregistré a donné un écart :

$$\delta\sigma = (0{,}75 \pm 0{,}05)\ \mathrm{cm}^{-1}$$

entre les deux composantes du niveau de base.

Les dédoublements des niveaux excités sont par contre mal déterminés, ce qui constitue une cause importante d'incertitude pour les raies d'absorption intenses.

III. **Résultats expérimentaux.** — A. Forces d'oscillateur pour les trois échantillons. — Nous avons déterminé pour les trois cristaux de concentrations approximatives 0,01 %, 0,1 % et 0,5 %, les 22 forces d'oscillateur des raies de l'ion Pr^{3+} dans le domaine du visible, correspondant à 11 transitions du sous-niveau Stark de base de $^3H_4$ vers tous les sous-niveaux des multiplets $^1D_2$, $^3P_0$, $^3P_1$ et $^3P_2$ et vers les deux sous-niveaux identifiés de $^1I_6$.

Le spectre π a été obtenu pour une direction du vecteur champ électrique de la lumière incidente parallèle à l'axe ternaire A_3 et le spectre σ pour une direction perpendiculaire à cet axe.

La figure 2 rassemble les valeurs des forces d'oscillateur mesurées pour les trois échantillons en prenant comme valeurs respectives des concentrations

$$C = 0{,}01\ \%,\ 0{,}1\ \%\ \text{et}\ 0{,}5\ \%$$

dans la formule (1). Les valeurs mesurées pour les concentrations 0,01 % et 0,5 % sont représentées respectivement sur les graphiques à coordonnées logarithmiques (a) et (b) en fonction des valeurs mesurées pour la concentration 0,1 % prise arbitrairement comme base (notons que la raie 4 443 Å, dans le pied de la raie 4 450 Å, n'a été mesurée que pour la concentration 0,5 % et ne figure pas sur ces graphiques).

B. Causes d'erreur liées aux cristaux utilisés. — 1) *Maclage.* — La désorientation les uns par rapport aux autres des monocristaux formant les échantillons entraîne une dépolarisation variable des raies d'absorption. En particulier nous constatons sur la figure (2) que les forces d'oscillateur des raies 5 939 Å, 4 854 Å et 4 724 Å dans la polarisation π (notées par une croix), qui sont théoriquement nulles dans l'approximation de la symétrie D_3, restent importantes pour les concentrations 0,01 % et 0,1 % et ne prennent des valeurs faibles que pour le cristal de concentration 0,5 %.

De même, les autres raies fortement polarisées ont tendance à se dépolariser plus ou moins selon l'échantillon, et seule la comparaison des valeurs obtenues aux différentes concentrations permet de minimiser les incertitudes dues au maclage des cristaux.

2) *Incertitudes sur les valeurs des concentrations.* — Les valeurs supposées des concentrations ne sont que des ordres de grandeur et peuvent être réajustées par comparaison des forces d'oscillateur aux trois concentrations : sur les graphiques 2*a* et 2*b*, les valeurs des forces d'oscillateur correspondant à des valeurs relatives correctes des concentrations seraient placées sur une droite (de pente 1) passant par l'origine. Nous constatons sur les graphiques *a* et *b* qu'il n'en est pas ainsi.

En prenant la moyenne géométrique des écarts des forces d'oscillateur pour les trois échantillons, en excluant cependant les raies fortement dépolarisées, nous avons donné aux concentrations les valeurs relatives suivantes :

$$0{,}015\ \text{‰}\quad 0{,}1\ \%\ \text{et}\ 0{,}45\ \%\ .$$

en prenant pour base la valeur 0,1 %. Toutes les forces d'oscillateur sont donc définies à un facteur identique constant près, qui correspond à l'incertitude sur la détermination de la concentration 0,1 %.

Cependant l'interprétation paramétrique que nous allons faire nécessite seulement des forces d'oscillateur relatives, et les paramètres introduits seront simplement multipliés par la racine carrée de ce facteur.

3) *Raies d'interaction.* — Les figures 1*b* et 1*c* illustrent l'apparition des raies d'interaction à concentration croissante, leur force d'oscillateur étant en effet une fonction *croissante* de la concentration C ; la superposition de ces raies d'interaction aux raies électroniques pures conduit à des incertitudes pour les cas, nombreux à la concentration 0,5 %, où on peut difficilement les séparer les unes des autres. Cependant l'ordre de grandeur des forces d'oscillateur de ces raies d'interaction reste petit devant celles des raies étudiées.

C. Valeurs expérimentales des forces d'oscillateur. — Le tableau I rassemble les valeurs $\mathcal{F}$ des 22 forces d'oscillateur mesurées. Ces valeurs sont définies à un facteur multiplicatif d'erreur près, appelé k. L'erreur absolue sur le logarithme de la force d'oscillateur est donc :

$$|\,\Delta \operatorname{Log} f\,| = \operatorname{Log} k\,.$$

Le facteur d'erreur k estimé tient compte des incertitudes dues au dépouillement et à l'évaluation des concentrations. Une astérisque dénote la possibilité d'une erreur due à la dépolarisation des raies.

En général, nous avons pris pour force d'oscillateur f la moyenne des forces mesurées pour les trois échantillons. Cependant lorsque l'incertitude au dépouillement et la dépolarisation des raies étaient particulièrement faibles à une concentration, nous avons choisi la valeur correspondant à cet échantillon. Le facteur d'erreur k tient en outre compte de la dispersion des résultats selon les échantillons.

IV. Méthodes de calcul. — A. Eléments de matrice. — La force d'oscillateur d'une raie spectrale [1] correspondant à une transition dipolaire électrique entre la composante fondamentale **F** et une composante **E** d'un niveau excité est proportionnelle à :

$$\left| <\mathbf{F}|\, D_q^{(1)}\, |\mathbf{E}> \right|^2 . \tag{3}$$

Si $r_j \theta_j \varphi_j$ sont les coordonnées polaires d'un électron j on a :

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k\, C_q^{(k)}(\theta_j, \varphi_j) \tag{4}$$

où la composante $C_q^{(k)}$ du tenseur $C^{(k)}$ est proportionnelle à l'harmonique sphérique Y_{kq}, q dépendant de la polarisation de la lumière incidente.

Si l'on fait l'hypothèse que le champ cristallin est uniquement statique, on peut écrire :

$$V_{\text{imp.}} = \sum_{t,p} A_{tp}\, D_p^{(t)} . \tag{5}$$

D'autre part, les transitions se faisant à l'intérieur d'une même configuration l^N, il est nécessaire d'introduire dans les états **F** et **E**, pour que les éléments de matrice ne soient pas nuls, des états construits sur des configurations de parités opposées. En faisant l'hypothèse supplémentaire que celles-ci appartiennent uniquement aux configurations $nl^{N-1} - n'l'$, bien séparées de nl^N et considérées comme totalement dégénérées, il est possible de réunir $D_q^{(1)}$ et $D_p^{(t)}$ en un seul opérateur qui agit entre les états de l^N, et l'élément de matrice cherché se met finalement sous la forme :

$$<\mathbf{F}|\, D_q^{(1)}\, |\mathbf{E}> =$$

$$= \sum_{p,t,\lambda} [\lambda]\, (-1)^{p+q}\, A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \times$$

$$\times <\mathbf{F}|\, U_{p+q}^{(\lambda)}\, |\mathbf{E}> \Xi(t, \lambda) \tag{6}$$

avec

$$\Xi(t,\lambda) = 2\sum_{nl'} [l][l'](-1)^{l+l'} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} < nl \mid r \mid n'l' > \times < nl \mid r^t \mid n'l' > / \Delta(n'l') . \quad (7)$$

Dans ces expressions $U^{(\lambda)}$ est la somme sur tous les électrons des tenseurs à un seul électron $u^{(\lambda)}$ et q représente la polarisation (les transitions π et σ s'exprimant respectivement en fonction des éléments de matrice

$$< \mathbf{F} \mid D_0^{(1)} \mid \mathbf{E} > \quad \text{et} \quad < \mathbf{F} \mid D_{-1}^{(1)} \pm D_1^{(1)} \mid \mathbf{E} >) .$$

La détermination absolue des coefficients $\Xi(t, \lambda)$ nécessite la connaissance des intégrales radiales $< nl \mid r \mid n'l' >$ et $< nl \mid r^t \mid n'l' >$ ainsi que la différence d'énergie $\Delta(n'l')$ entre les centres de gravité des configurations nl^N et $nl^{N-1} - n'l'$. Les coefficients A_{tp} dépendent de la structure du cristal.

Ces coefficients ne pouvant être déterminés *a priori* avec précision, nous considérerons les produits $A_{tp}\ \Xi(t, \lambda)$ comme des paramètres ; le calcul des éléments de matrice revient alors à celui des expressions :

$$< \mathbf{F} \mid D_q^{(1)} \mid \mathbf{E} > = T_{\lambda tp} \times$$

$$\times (-1)^{S+L+M+p+q+\lambda} [\lambda] [J]^{1/2} [J']^{1/2}$$

$$\times \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & p+q & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & \lambda & L' \\ J' & S & J \end{Bmatrix}$$

$$\times < \gamma\, SL \parallel U^{(\lambda)} \parallel \gamma'\, S'\, L' > . \quad (8)$$

Dans le cas où le champ électrique agissant sur l'ion n'est pas complètement statique, on peut rendre compte de l'existence de modes vibrationnels, en remplaçant V par :

$$V' = \sum_{t,p} \left[A_{tp} + \sum_i \frac{\partial A_{tp}}{\partial Q_i} Q_i \right] D_p^{(t)} \quad (9)$$

où Q_i sont les coordonnées normales du complexe en vibration.

La contribution des vibrations aux intensités se met alors sous la même forme que l'équation (8). Seules les expressions des coefficients $T_{\lambda tp}$ diffèrent, mais si nous les considérons comme des paramètres, cela ne constitue pas une difficulté.

Les transitions dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques peuvent également contribuer aux forces d'oscillateur. En ce qui concerne les transitions quadrupolaires électriques, beaucoup plus faibles d'ailleurs que les transitions dipolaires électriques, elles ont la même dépendance angulaire que celles-ci pour $\lambda = 2$ et leur valeur est partie des paramètres T_{2tp}. Quant aux transitions dipolaires magnétiques, permises à l'intérieur d'une configuration, le calcul de leur force d'oscillateur dans le cas particulier des raies d'absorption visible du Pr^{3+} dans l'aluminate de lanthane a montré qu'elles étaient de l'ordre de 10^{-4} fois celles des transitions dipolaires électriques. Nous les avons donc négligées dans le calcul paramétrique.

B. Paramètres utilisés. — Les paramètres $T_{\lambda tp}$ sont les produits de deux expressions, dépendant l'une de l'ion étudié, l'autre de la structure du cristal.

Dans le cas du praséodyme, la configuration fondamentale, entre les états de laquelle se font les transitions observées, est $4f^2$; les propriétés des opérateurs tensoriels limitent alors les valeurs possibles pour λ à 2, 4, 6.

Les résultats spectroscopiques ont montré que les ions Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ se trouvent, en première approximation, dans des sites de symétrie ponctuelle D_3, mais qu'il existe de plus un champ de symétrie inférieure à la symétrie ternaire. Cependant, celui-ci étant très faible, les calculs des valeurs propres et vecteurs propres avaient été faits dans le cas d'une symétrie d'ordre 3. Pour le calcul des forces d'oscillateur, cette approximation nous a paru également suffisante, et nous n'avons tenu compte dans nos calculs que des paramètres cristallins A_{33}, A_{53}, A_{73} et A_{76}.

Nous avons donc mené notre étude au moyen des 6 paramètres T_{233}, T_{433}, T_{453}, T_{653}, T_{673}, T_{676}.

C. Fonctions d'onde. — Pour une transition entre 2 sous-niveaux

$$\sum_{SLJM} a_M \mid \gamma\, SLJM > \quad \text{et} \quad \sum_{S'L'J'M'} a'_{M'} \mid \gamma'\, S'\, L'\, J'\, M' > .$$

l'expérience donne une quantité proportionnelle à B, avec :

$$B = \left| \sum_{\substack{SLJM \\ S'L'J'M'}} \sum_{\lambda tp} a_M\, a'_{M'} < \mathbf{F} \mid D_q^{(1)} \mid \mathbf{E} > \right|^2 \quad (10)$$

Cette expression fait donc intervenir les fonctions d'onde de chacun des sous-niveaux Stark relatifs à la transition. Celles-ci avaient été obtenues par interprétation du spectre énergétique [8] : le calcul, mené en traitant simultanément tous les effets relatifs à l'ion et à son entourage sur l'ensemble de la configuration, n'avait laissé place à aucune approximation dans le cadre de la théorie utilisée, et l'erreur relative sur les énergies était de 1 °/₀₀. On peut alors penser que les fonctions d'onde obtenues, exprimées comme combinaisons linéaires des états $\mid 4f^2\, SLJM >$, donnent une représentation satisfaisante de chacun des niveaux énergétiques et peuvent être utilisés pour des calculs ultérieurs sans mener à d'importantes erreurs.

Cependant, et bien que les résultats spectroscopiques aient montré que les ions Pr^{3+} se trouvent, en première approximation, dans des sites de symétrie ponctuelle D_3, les calculs avaient été faits dans le cas d'une symétrie C_{3v}, ce qui présentait l'avantage de

ne pas introduire de nombre imaginaire. Or cet isomorphisme entre les 2 groupes, valable dans le problème des énergies, cesse de l'être dans celui des intensités, qui introduit des opérateurs de rang impair. Aussi avons-nous transformé les fonctions d'onde obtenues pour une symétrie C_{3v} en fonctions d'onde (complexes) relatives à une symétrie D_3.

D. Dégénérescence des niveaux. — Dans le cas d'un entourage cristallin de symétrie ternaire, approximation que nous avons utilisée tout au long de ce travail, les niveaux E sont dégénérés : les niveaux E_+ ($M = 1$ mod. 3) et E_- ($M = -1$ mod. 3) sont donc confondus dans cette approximation.

Ils doivent cependant être différenciés dans le calcul des éléments de matrice, les transitions π se faisant entre niveaux de même nature

$$(A \to A, E_\pm \to E_\pm)$$

et les transitions σ se faisant entre niveaux de nature différente ($A \to E_\pm, E_\pm \to A, E_\pm \to E_\mp$).

Pour une transition donnée, la grandeur que l'on compare à l'expérience est égale à la somme des quantités B relatives à deux états (A, E_+ ou E_-), divisée par la dégénérescence du niveau de départ.

Les transitions étudiées proviennent d'un même niveau doublement dégénéré E ; pour chacune des transitions les deux quantités B entre les états suivants sont égales :

$(E_+ \to A\ )$ et $(E_- \to A\ )$ pour les transitions σ vers les niveaux A

$(E_+ \to E_-)$ et $(E_- \to E_+)$ pour les transitions σ vers les niveaux E

$(E_+ \to E_+)$ et $(E_- \to E_-)$ pour les transitions π vers les niveaux E.

Le calcul de la demi-somme de ces deux quantités B se réduit donc à celui de l'une de ces quantités.

E. Etude paramétrique. — Les éléments de matrice $< \mathbf{F} \mid D_q^{(1)} \mid \mathbf{E} >$ dont l'expression est donnée par la formule (8), ont été obtenus sur ordinateur UNIVAC 1108, au moyen d'un programme mis au point au Laboratoire Aimé Cotton [14], pour toutes les transitions dans les différentes polarisations.

Les quantités B dont l'expression est donnée par la formule (10) ont été calculées pour toutes les transitions dont les forces d'oscillateur avaient été expérimentalement déterminées.

L'étude paramétrique a alors consisté à rechercher les valeurs des 6 paramètres $T_{\lambda tp}$ rendant compte au mieux des quantités expérimentales. Un tel problème revient, d'une façon générale, à minimiser une fonction des paramètres et des données. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode du simplexe

Tableau I

λ (Å)	σ (cm^{-1})	Attributions	Polarisations	10^7 **F**	k
5 989	16 694	$^1D_2$ (E)	σ	0,65	1,3*
			π	3,50	1,2
5 955	16 792	$^1D_2$ (E)	σ	3,40	1,2
			π	2,75	1,3
5 939	16 832	$^1D_2$ (A)	σ	0,51	1,4
			π	0,05	1,3*
4 854	20 594	$^3P_0$ (A)	σ	1,38	1,3
			π	0,07	1,3*
4 724	21 163	$^3P_1$ (A)	σ	10,30	1,3
			π	0,44	1,3*
4 715	21 202	$^3P_1$ (E)	σ	1,22	1,3*
			π	17,30	1,3
4 699	21 277	$^1I_6$ (E)	σ	0,12	1,2*
			π	1,45	1,2
4 692	21 306	$^1I_6$ (E)	σ	2,95	1,2
			π	0,63	1,3*
4 473	22 348	$^3P_2$ (E)	σ	5,40	1,2
			π	10,80	1,2
[illegible]	[illegible]	$^3P_2$ (E)	σ	7,30	1,2*
			π	11,70	1,2
4 443	22 490	$^3P_2$ (A)	σ	0,68	1,4
			π	0,19	1,4*

non linéaire, pour lequel un programme a été mis au point par D. Taupin au service de calcul de la Faculté des Sciences d'Orsay ; cette méthode permet de trouver le minimum relatif d'une fonction réelle ; l'algorithme utilisé est très proche de celui que décrivent Nelder et Mead dans le « Computer Journal » [15].

Différents essais nous ont montré que la meilleure fonction à minimiser était la fonction

$$\sum \left(\frac{B_{\text{calc}} - B_{\text{exp}}}{B_{\text{calc}} + B_{\text{exp}}} \right)^2$$

qui présente l'avantage d'une sensibilité égale suivant les valeurs relatives de B.

V. **Détermination des paramètres.** — L'étude paramétrique a été faite sur les quantités B, reliées aux forces d'oscillateur qui sont les grandeurs expérimentales par la relation :

$$f = \frac{4\pi mc}{h} \sigma B .$$

Dans le cas présent, ces grandeurs expérimentales sont au nombre de 18. Remarquons en effet que le niveau de base étant un niveau E, les raies d'absorption sont interdites vers les niveaux A dans la polarisation π ; les valeurs de f pour ces transitions, mentionnées dans le tableau I, sont dues à la dépolarisation et n'interviennent pas dans le calcul paramétrique.

A. Valeurs des paramètres. — La méthode du simplexe non linéaire a permis de déterminer la valeur des 6 paramètres $T_{\lambda tp}$ rendant la fonction

$$\sum \left(\frac{B_{\text{calc}} - B_{\text{exp}}}{B_{\text{calc}} + B_{\text{exp}}} \right)^2$$

minimum ; les valeurs initiales introduites dans le calcul sur ordinateur avaient été estimées grâce à quelques équations dans lesquelles plusieurs coefficients sont très petits.

Les valeurs de ces paramètres ont été portées sur le tableau II. Elles correspondent à un écart quadratique

$$\sqrt{\frac{1}{18} \sum \left(\frac{B_{\text{calc}} - B_{\text{exp}}}{B_{\text{calc}} + B_{\text{exp}}} \right)^2}$$

égal à 0,19.

Tableau II

Paramètres	Valeurs (10^{-12} cm)	ΔT (10^{-12} cm)
T_{233}	15	± 18
T_{433}	− 49	± 4.5
T_{453}	63	± 3
T_{653}	− 105	± 6.5
T_{673}	7	± 6
T_{676}	39	± 18

Nous avons également indiqué les valeurs ΔT des incertitudes sur les paramètres $T_{\lambda tp}$: elles ont été déterminées par variation d'un seul paramètre, et nous avons choisi pour le ΔT relatif à celui-ci la valeur qui augmentait l'écart quadratique de 5 %.

Sur le tableau III nous avons porté les valeurs de B_{exp} et de B_{calc} pour chacune des 18 transitions σ et π observées. Celles-ci se faisant entre le sous-niveau de base et les différents sous-niveaux excités, nous avons

Tableau III

Energies (cm^{-1})	Niveaux	Pol	B_{exp} (10^{-22} cm^2)	k	B_{calc} (10^{-22} cm^2)	B_{calc}/π (10^{-22} cm^2)
16 694 (*E*)	0,50 $^1D_2(\pm 1)$	σ	0,12	1,3*	0,17	
		π	0,64	1,2	0,75	0,71
16 792 (*E*)	0,49 $^1D_2(\pm 2)$	σ	0,62	1,2	0,76	
		π	0,50	1,3	0,50	0,53
16 832 (*A*)	0,87 $^1D_2(0)$	σ	0,09	1,4	0,06	
20 594 (*A*)	0,99 $^3P_0(0)$	σ	0,21	1,3	0,18	
21 163 (*A*)	1,00 $^3P_1(0)$	σ	1,50	1,3	1,86	
21 202 (*E*)	0,99 $^3P_1(\pm 1)$	σ	0,18	1,3*	0,17	
		π	2,50	1,3	2,67	2,19
21 277 (*E*)	0,51 $^1I_6(\pm 4)$	σ	0,02	1,2*	0,02	
		π	0,21	1,2	0,28	0,22
21 306 (*E*)	0,74 $^1I_6(\pm 5)$	σ	0,42	1,2	0,09	
		π	0,09	1,3*	0,06	0,08
22 348 (*E*)	0,51 $^3P_2(\pm 2)$	σ	0,74	1,2	0,59	
		π	1,50	1,2	1,53	1,42
22 461 (*E*)	0,47 $^3P_2(\pm 1)$	σ	1,00	1,2*	1,51	
		π	1,60	1,2	1,69	1,74
22 490 (*A*)	0,80 $^3P_2(0)$	σ	0,09	1,4	0,11	

désigné les transitions par les énergies (en cm^{-1}) des niveaux excités correspondants, et par la plus forte composante de leur fonction d'onde (notée % SLJ (M)). Nous avons aussi porté le facteur multiplicatif d'erreur k sur B_{exp}.

Afin d'apprécier la valeur des résultats obtenus, nous avons tracé (Fig. 3*a*) la courbe B_{calc} en fonction de B_{exp} en coordonnées logarithmiques et nous avons également porté la marge d'erreur expérimentale.

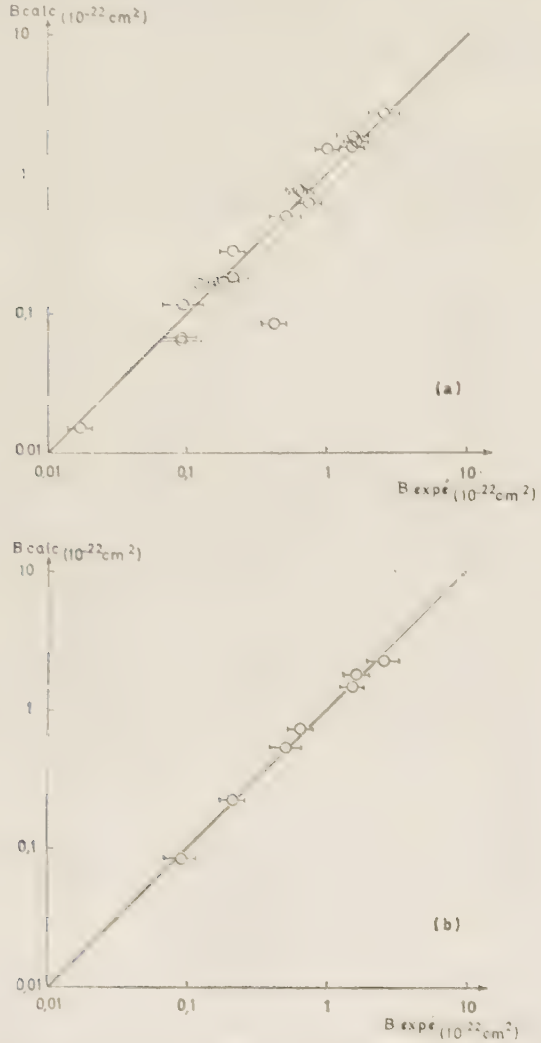


FIG. 3. — Comparaison des valeurs expérimentales B_{exp} et des valeurs calculées B_{calc} en coordonnées logarithmiques :

a) pour les 18 transitions σ et π ;

b) pour les 7 transitions π.

Les traits horizontaux indiquent la marge d'erreur expérimentale estimée, correspondant au facteur k.

C. DISCUSSION. — 1) *Stabilité des paramètres.* — Les écarts type calculés pour chacun des paramètres $T_{\lambda ip}$ ont mis en évidence la précision avec laquelle ceux-ci étaient déterminés. Ces valeurs confirment les résultats obtenus au cours des différentes études paramétriques : selon la fonction que nous minimisions, les paramètres T_{433}, T_{453}, T_{653} et T_{673} retrouvent pratiquement les mêmes valeurs, alors que celles de T_{233} et T_{676} variaient dans des limites importantes. Notons cependant que ce phénomène s'explique très bien dans le cas de T_{233} dont les coefficients n'ont une valeur non négligeable que pour 3 transitions.

2) *Etude des transitions* π. — L'expression des quantités B montre que dans le cas des transitions $\pi(q = 0)$, les coefficients des paramètres T_{233} sont nuls, et ceux des paramètres T_{433} et T_{453}, T_{653} et T_{673} ne sont pas indépendants. Il est donc possible d'exprimer les forces d'oscillateur des transitions π au moyen de 3 paramètres seulement, que nous avons définis de la manière suivante :

$$\begin{aligned} T_{43} &= T_{433} - 8/\sqrt{55}\, T_{453} \\ T_{63} &= 3\sqrt{21}/4\sqrt{11}\, T_{653} - T_{673} \\ T_{66} &= T_{676} . \end{aligned}$$

Les résultats de l'étude faite sur les 7 transitions π expérimentalement connues à l'aide de ces 3 paramètres ont été portés sur le tableau IV avec les notations du tableau II et sur la figure (3*b*). Les valeurs de B obtenues pour chaque transition ont été portées sur le tableau III. Elles correspondent à un écart quadratique :

$$\sqrt{\frac{1}{7}\sum\left(\frac{B_{calc} - B_{exp}}{B_{calc} + B_{exp}}\right)^2} \quad \text{égal à } 0{,}04 .$$

TABLEAU IV

Paramètres	Valeurs (10^{-12} cm)	ΔT (10^{-12} cm)	Valeurs (10^{-12} cm) Tableau II
T_{43}	— 106	± 2	— 117
T_{63}	— 116	± 1	— 116
T_{66}	54	± 5	39

Sur le tableau IV nous avons également porté les valeurs des 3 paramètres T_{43}, T_{63}, T_{66} obtenues dans le calcul relatif à l'ensemble des transitions étudiées. La comparaison des 2 séries de valeurs montre leur compatibilité, compte tenu de l'imprécision relative à chaque paramètre.

VI. **Discussion des résultats et conclusion.** — La comparaison entre les valeurs fournies par l'expérience et les résultats des calculs peut se faire aisément à l'aide du tableau III et de la figure 3. Elle montre qu'à une exception près, les différences entre forces d'oscillateur calculées et mesurées sont inférieures ou égales aux erreurs expérimentales. Les résultats obtenus peuvent donc paraître tout à fait satisfaisants. Cependant, nous avons tenté d'estimer la validité du traitement effectué. Pour ce faire, après avoir recherché les différentes causes d'erreurs, nous avons calculé, à l'aide des valeurs obtenues pour les 6 paramètres, la force d'oscillateur de deux raies de fluorescence expérimentalement déterminées.

A. CAUSES D'ERREUR. — L'interprétation des grandeurs mesurées des forces d'oscillateur a été faite par ajustement des valeurs d'un certain nombre de paramètres aux données expérimentales. Or ces données sur lesquelles les calculs ont été effectués,

sont déjà entachées d'erreurs provenant de l'imperfection des cristaux et des mesures proprement dites.

De plus, les calculs ont été menés à l'aide de fonctions d'onde provenant elles-mêmes d'un autre calcul paramétrique. Ce dernier, tout à fait satisfaisant quant aux résultats obtenus pour les énergies, l'est peut-être moins pour les vecteurs propres. Cependant nous avons constaté que les intensités ne semblent pas trop sensibles à de petites différences dans les coefficients des fonctions d'onde.

B. Etude de la raie de fluorescence 4 909 Å. — Le spectre de fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ [7] comporte deux raies très intenses respectivement dans les polarisations π et σ à la même longueur d'onde 4 909 Å (20 365 cm^{-1}).

Ces raies correspondent aux transitions entre $^3P_0$ et deux sous-niveaux de $^3H_4$, situés à 229 cm^{-1} du niveau fondamental et pour lesquels l'interprétation théorique avait conclu à une dégénérescence accidentelle ($A + E$). Leur probabilité de transition avait été estimée qualitativement être de l'ordre de 30 fois celle de la raie σ 4 854 Å (20 594 cm^{-1}).

Dans ces conditions, le calcul des forces d'oscillateur de ces transitions, effectué au moyen de valeurs des paramètres $T_{\lambda tp}$ déterminés par notre étude, constituait un excellent test quant à la validité de celle-ci.

Le calcul fait en utilisant les paramètres $T_{\lambda tp}$ a donné les valeurs suivantes A pour les probabilités de transition :

$$A[^3P_0 \xrightarrow{\sigma} {}^3H_4(0\ cm^{-1})] = 275\ s^{-1}$$

$$A[^3P_0 \xrightarrow{\sigma} {}^3H_4(229\ cm^{-1})\ E] = 6\,200\ s^{-1} \simeq \simeq 23\ A[^3P_0 \rightarrow {}^3H_4(0\ cm^{-1})]$$

$$A[^3P_0 \xrightarrow{\pi} {}^3H_4(229\ cm^{-1})\ A] = 7\,700\ s^{-1} \simeq \simeq 28\ A[^3P_0 \rightarrow {}^3H_4(0\ cm^{-1})].$$

Ce résultat met donc bien en évidence la confiance que l'on peut accorder à l'étude paramétrique effectuée qui permet de rendre compte des forces d'oscillateur particulières de deux raies exceptionnellement intenses du spectre.

C. Conclusion et perspectives. — Les méthodes de calcul introduites par Judd dans l'estimation des intensités des spectres des ions terres rares nous ont permis de rendre compte du spectre d'absorption optique de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$. Malgré les imprécisions dues, d'une part à des échantillons cristallins imparfaits, d'autre part à quelques incertitudes sur les fonctions d'onde, les résultats auxquels nous sommes parvenus peuvent être considérés comme satisfaisants : ils montrent la validité du traitement paramétrique utilisé. Son aspect purement phénoménologique rendait évidemment tentante la comparaison avec un calcul *a priori*. Cependant, si dans les cristaux les configurations les plus basses sont comparables à celles de l'ion libre, il n'en est plus de même pour les configurations excitées, ce qui excluait un calcul de perturbations au second ordre. Le succès de la méthode utilisée, au contraire, permet d'envisager une extension de ce travail à l'étude de tous les phénomènes radiatifs de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$. De plus, en calculant les durées de vie radiatives (quantités inversement proportionnelles aux probabilités de transition globales à partir d'un niveau) des différents niveaux de fluorescence $^1D_2$, $^3P_0$, $^3P_1$ et $^3P_2$, et en les comparant aux durées de vie totales mesurées, nous pouvons espérer arriver à une estimation des probabilités de certaines transitions non radiatives, quantités non accessibles à l'expérience.

Remerciements. — Les auteurs tiennent à exprimer leur reconnaissance à M. S. Feneuille pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les discussions fructueuses qu'ils eurent avec lui.

Bibliographie

[1] Judd (B. R.), *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 750.
[2] Ofelt (G. S.), *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 511.
[3] Axe Jr (J. D.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1154.
[4] Krupke (W. F.), Gruber (J. B.), *Phys. Rev.*, 1965, **139**, A 2008.
[5] Weber (M. J.), *Phys. Rev.*, 1967, **157**, 262.
[6] Weber (M. J.), *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 4774.
[7] Martin-Brunetiere (F.), *J. Physique*, 1969, **30**, 839.
[8] Pelletier-Allard (N.), Martin-Brunetiere (F.), *J. Physique*, 1969, **30**, 849.
[9] Couture (L.), Brunetiere (F.), Forrat (F.), Trevoux (P.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1963, **256**, 3046.
[10] Geller (S.), Bala (V. B.), *Acta Cryst.*, 1956, **9**, 1019.
[11] Forrat (F.), Jansen (R.), Trevoux (P.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1963, **256**, 1271.
[12] Fuerxer (J.), Thèse de 3e cycle, Orsay, 1967.
[13] Robaux (O.), communication personnelle.
[14] Bordarier (Y.), Carlier (A.), Programme Agenac de calcul de formules suivant l'algebre de Racah, brochure en préparation.
[15] Nelder (J. A.), Mead (R.), *Computer J.*, 1965, **7**, 308.

ARTICLE VI

(Article principal)

J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 6, 1973. Printed in Great Britain. © 1973

12 Avril, pp 1277-1291

Probabilities for radiative and nonradiative decay of Pr^{3+} ion in $LaAlO_3$ †

C Delsart and N Pelletier-Allard

Laboratoire Aime Cotton, Bâtiment 505, Université Paris XI, Centre d'Orsay 91405-Orsay, France

MS received 15 November 1972

Abstract. The temperature-dependent rates of radiative and nonradiative decay are determined for the two $^3P_0$ and $^1D_2$ excited states of Pr^{3+} in $LaAlO_3$ from calculated spontaneous emission probabilities and measured lifetimes. The probabilities for electric dipole transitions are calculated semi-empirically, using the Judd-Ofelt theory with phenomenological parameters derived from previous intensity measurements of absorption lines.

In the case of the $^3P_0$ level, the validity of such a calculation is justified by the agreement with fluorescence intensity measurements. Therefore the temperature-dependent nonradiative transition probability is determined by comparing the total calculated radiative lifetime and the observed lifetime. It is found that the temperature behaviour of the nonradiative decay is well explained by a six-phonon process. The magnitude of the nonradiative transition probability is then compared with other similar results and with theory.

The discussion of the results for the $^1D_2$ multiplet reveals a purely radiative decay when all possible errors are taken into account. The temperature behaviour of the experimental lifetime is satisfactorily interpreted with a phenomenological approach by admixing of odd vibrational terms in the wavefunctions. It is shown why such a contribution may be neglected in the radiative decay of the $^3P_0$ level

1. Introduction

An excited paramagnetic ion impurity in a host crystal may relax according to two classes of process: radiative processes including purely electronic and phonon-assisted (vibronic) transitions, and nonradiative processes, such as multiphonon emission and resonant or phonon-assisted energy transfer arising from ion–ion coupling.

These nonradiative processes are not directly observable. However, their existence can be established and their probability can be estimated by comparing the total radiative lifetime with the measured lifetime of an excited state, any difference being assigned to the presence of nonradiative transitions.

Relaxation arising from ion–ion interactions will be avoided by using low impurity concentrations; thus the rates of nonradiative decay by multiple-phonon emission in the medium can be determined.

The vibrational frequency spectrum of the host lattice is bounded. Thus the nonradiative transitions for rare-earth ions involving energy gaps between $^{2S+1}L_J$ multiplets

† This paper is part of a thesis presented by M Christian Delsart for the degree of 'Docteur ès-Sciences Physiques'. This thesis will be submitted to the Université Paris XI, Centre d'Orsay.

Solid State 609 1H PJM 327

larger than optical-phonon energies require simultaneous participation of several phonons.

The interest of such studies does not only concern the basic understanding of these processes, but also the ability to make meaningful predictions and estimates which are important in the quantum-electronic applications such as infrared quantum counters (IRQC).

This interest has led to several experimental efforts (Weber 1967a, b, 1968a, b, 1969, Chamberlain *et al* 1966, Partlow and Moos 1967, Riseberg *et al* 1967, Riseberg and Moos 1967, 1968, Wall and di Bartolo 1970, Fong and Miller 1971) and recently theoretical developments (Fischer 1970, Miyakawa and Dexter 1970).

It was interesting to attempt such a study on $Pr^{3+}:LaAlO_3$ which has the advantage of being well understood: Pr^{3+} energy spectrum has been measured in detail (Martin-Brunetière 1969) and interpreted with accuracy (Pelletier-Allard and Martin-Brunetière 1969). Oscillator strengths of the optical absorption lines have been satisfactorily estimated by means of the Judd–Ofelt theory (Delsart and Pelletier-Allard 1971). The quantum efficiencies of some levels have been determined by the method of monochromatic excitation of the fluorescence (Delsart *et al* 1967, 1969). Vibronic lines have been identified both in fluorescence (Delsart 1966) and in absorption (Delsart 1973): the host crystal $LaAlO_3$ is found to have phonon energies two or three times larger than those of the crystals usually studied.

We have measured the $^3P_0$ and $^1D_2$ lifetimes for different concentrations of Pr^{3+} ions as a function of temperature. The intensities of the $^3P_0$ fluorescence lines have provided an upper limit of the radiative lifetime, and also a test of the semi-empirical calculations of these intensities. Taking into account thermalization within the excited levels, we have then calculated the effective $^3P_0$ radiative lifetime as a function of temperature. Finally, we have been able to explain the variation of $^3P_0$ nonradiative lifetime with respect to the temperature as due to a six-phonon de-excitation.

We have considered the equivalent process in the case of the $^1D_2$ multiplet. A critical discussion of our results has led in this case to a phenomenological interpretation which is based on the coupling of the electronic wavefunctions with the vibrational modes of the host lattice.

2. Experimental methods

2.1. Principle of lifetime measurements

The experimental approach used to measure excited-state lifetimes is the observation of the time dependence of fluorescence intensity after a pulsed selective excitation. To avoid any spectra overlap between fluorescence emission and excitation light diffusion in the sample, monochromatic radiation is usually applied to excite ions on chosen energy levels and the fluorescence is observed from individual lower levels. This time-dependent fluorescence from a multilevel system following pulsed selective excitation can usually be represented by a linear combination of exponential terms. For a two-level system (lifetimes $\tau_1 > \tau_2$) excited on the upper level, the time dependent intensity $I(t)$ of the fluorescence starting from the lower level is expressed as:

$$I(t) = I_0\{\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2)\}$$

In our case all analyses of these curves have proved that energy cascade processes are very fast and that only the fluorescent energy level lifetimes are determined.

2.2. *Experimental apparatus*

A xenon GE FT-230 flash lamp was used as the excitation source for the measurements of the fluorescence decays. The lamp was driven by a 4 μF capacitor charged to about 2 kV. A mean halfwidth flash duration of 5 μs was obtained in this case. The pump light was passed through a SOPRA grating monochromator used at low resolution ($\lambda/\Delta\lambda \simeq 5000$) or through a variable-wavelength interference filter before exciting the crystal sample. The fluorescence spectrum is observed perpendicular to the excitation light. The fluorescence lines are selected by a low resolution CODERG grating monochromator ($\lambda/\Delta\lambda \simeq 500$). The pulse of the flash lamp and the fluorescence light are then detected with two S-11 photomultiplier tubes. Their output was displayed directly on a Tektronix 565 dual-beam oscilloscope. The two corresponding oscilloscope traces are photographed by a Polaroid camera.

This experimental arrangement allows us to measure lifetimes above a value of 5 μs, which is sufficient for our study.

The crystal samples were set in a cryostat with a system of temperature regulation (Delsart and Pelletier-Allard 1971). This cryostat allows us to have any fixed temperature from 4·2 K to 315 K. The introduction of a Thermocoax heating resistance around the sample extends the temperature range up to 650 K.

2.3. *Crystal samples*

All studies have been performed with cut and polished parallel-epipedic samples crystals prepared by CGE (F-91-Marcoussis) and by Cristal-Tec (LETI, CENG, F-38-Grenoble). Different Pr^{3+} quantities were substituted. All specimens were polycrystalline, but they have been chosen homogeneous and little twinned, in order to reduce a scattering of results due to local defects.

2.4. *Lifetime measurements*

An example of the oscilloscope traces of the transcient fluorescence signal is presented in figure 1. By comparing the excitation and fluorescent traces it can be seen that the rise curve and the maximum on fluorescence signal are only due to the flash duration.

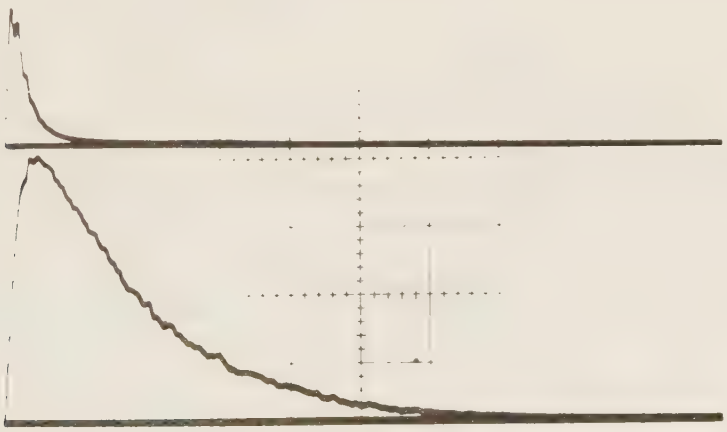


Figure 1. Fluorescence decay curve of the $^3P_0$ 4909 Å line for a $LaAlO_3$ crystal with 0·2% Pr^{3+} at 4·2 K. Upper trace is the flash and the lower is fluorescence. Horizontal time scale is 20 μs division. Vertical scale is 50 mV division.

The characteristic 1/e lifetime for this simple exponential decay was measured from a semilog plot of the time dependence.

All fluorescence decay curves were observed to be single exponentials except for the crystal sample with 5·4 % Pr^{3+}. In this special case, we take as experimental values the values which correspond to departure slope in the semilog plot of the decay.

2.5. Experimental errors

In the case of large signal intensities, oscilloscope traces of transcient fluorescence are smooth enough, so that the error on the measure from the semilog plot of the decay is small. This error is still reduced when taking the mean value for several traces. The maximum relative error is about 5 %, including error on oscilloscope time base which is accurate to within 3 %.

In the case of mean and weak fluorescence intensities, the signal-to-noise ratio is improved by smoothing several superimposed traces. The relative error is then lower than 10 %.

3. Experimental results

The $^3P_0$ and $^1D_2$ fluorescence lifetimes are plotted as a function of temperature in figure 2 and as a function of Pr^{3+} concentration at $T = 4{\cdot}2$ K in figure 3.

The rhombohedral-to-cubic structural phase transition is observed at a temperature for which different values are given by different authors: 708 ± 25 K (Geller and Bala 1956), 720 K (Müller *et al* 1964), 785 K (Fay and Brandle 1967), 800 K (Scott 1969). Two straight lines at 700 K and 800 K enframe these values in figure 2 and following illustrations.

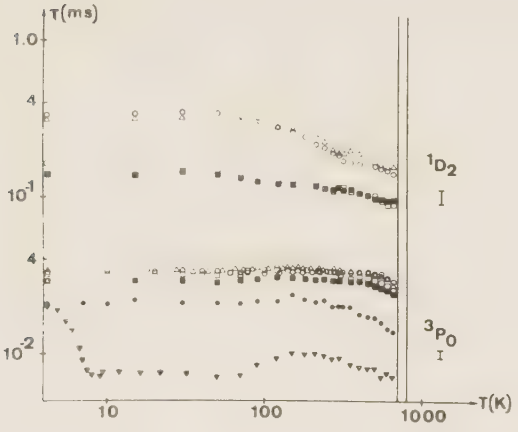


Figure 2. Dependence of the measured lifetimes of the $^3P_0$ and $^1D_2$ multiplets upon temperature for several Pr^{3+} concentrations: ○0·03 %, △0·2 %, 0·9 %, ■1 %, ●2 %, ▼5·4 %. The error bars under $^3P_0$ and $^1D_2$ are the corresponding maximum errors.

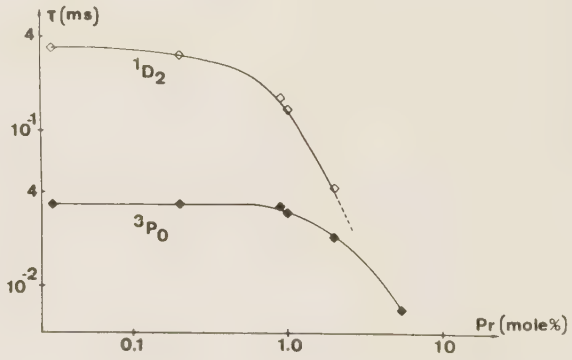


Figure 3. Dependence of the 4·2 K measured lifetimes of the $^3P_0$ and $^1D_2$ multiplets upon concentration: ◆ $^3P_0$, ◇ $^1D_2$. The $^3P_0$ lifetime for 5·4 % corresponds to $T = 10$ K.

Lifetime measurements around the transition temperature were deliberately avoided. Indeed our theoretical interpretation, valid only for the D_3 site symmetry, cannot be applied at and above the transition region. Measurements, therefore, were all performed with our apparatus, which does not enable us to reach temperatures beyond 650 K.

Fluorescence was observed only from the $^3P_0$ and $^1D_2$ multiplets and at high temperatures from thermally populated $^3P_1$ multiplet. The $^3P_0$ fluorescence was excited by pumping into the $^3P_2$, $^1I_6$, $^3P_1$ group of levels and the $^1D_2$ fluorescence by pumping into the upper crystal-field level of the $^1D_2$ multiplet. The selected fluorescence lines were mainly the 4909 Å line ($^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (229 cm^{-1})) and the 6072 Å line ($^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (229 cm^{-1})).

Nonradiative decays from $^3P_2$, $^1I_6$, $^3P_1$ to $^3P_0$ are too fast (certainly less than 10^{-8} s) to be put into evidence with our experimental set up. Weak $^1D_2$ fluorescence signals were detected following excitation into the ^3P levels at $T = 4{\cdot}2$ K.

The $^3P_0$ and $^1D_2$ lifetimes were measured for crystals containing 0·03%, 0·2%, 0·9%, 1%, 2% and 5·4% Pr^{3+} ions in atomic percent. No detectable $^1D_2$ fluorescence, however, is observed for 5·4% Pr^{3+} concentration and only the $^1D_2$ lifetime at $T = 4{\cdot}2$ K for 2% concentration is estimated (see figure 3).

The strange temperature dependence of the $^3P_0$ lifetime for the 5·4% concentration is not yet explained.

The fluorescence of the thermally populated $^3P_1$ multiplet, appearing at about $T = 130$ K, has been found to have the same decay as the $^3P_0$ fluorescence at all temperatures, according to the rapid thermalization of the level populations by phonon processes.

As shown in figures 2 and 3, the $^1D_2$ lifetime decreases with increasing temperature and Pr^{3+} concentration more rapidly than the $^3P_0$ lifetime. Our purpose is to explain the temperature behaviour of the $^3P_0$ and $^1D_2$ lifetimes.

4. Comparison between radiative and experimental $^3P_0$ lifetimes: evidence of a six-phonon decay

The lifetime of an excited state i is given by

$$1/\tau^i = 1/\tau^i_R + 1/\tau^i_{NR}$$

where τ^i_R and τ^i_{NR} are respectively the radiative and nonradiative lifetimes.

Radiative processes, including purely electronic or zero-phonon transitions and phonon-assisted radiative transitions are first investigated. The difference between radiative and experimental lifetimes is attributed to nonradiative processes such as multiple-phonon emission, resonant or phonon-assisted energy transfer arising from ion–ion coupling or other energy-exchange mechanisms. For Pr^{3+} concentrations above 0·5%, the existence of ion–ion interactions is demonstrated by changes in the optical spectra (Delsart and Pelletier-Allard 1971) and fluorescence lifetimes. Since our purpose is the investigation of multiphonon nonradiative processes, the above effects are minimized by using crystals containing relatively low rare-earth concentrations.

4.1. Low-temperature radiative lifetime of $^3P_0$ level

If A_{ij} denotes the probability for radiative decay from state i to state j, the radiative lifetime τ^i_R of the fluorescent state i is given by:

$$\frac{1}{\tau_R} = \sum_j A_{ij}$$

where the summation is over all the terminal states j of lower energy than the state i.

The radiative lifetime of a state can be found first from combined measurements of relative and absolute intensities in absorption and fluorescence, and secondly by a theoretical calculation of the total spontaneous emission probability.

4.1.1. Experimental determination of radiative lifetime by measurement of absolute fluorescence intensities. Relative intensities of the visible $^3P_0$ fluorescence lines of Pr^{3+} ion in $LaAlO_3$ were measured in the σ and π polarizations at 4·2 K, 77 K and 295 K for 0·2 % and 0·9 % Pr^{3+} concentrations by integration of the spectral lines using a planimeter.

This fluorescence was excited by quartz iodine tungsten lamps and the spectra recorded through a SOPRA grating monochromator. The spectral sensitivities of the detector monochromator combination were calibrated with a standard quartz-iodine tungsten lamp of known spectral output and used to correct the relative values of the fluorescence transition probabilities. Infrared measurements were not possible with out experimental equipment.

The 4909 Å line ($^3P_0 \leftrightarrow {}^3H_4$ (229 cm^{-1})) in both absorption and fluorescence allows us to fix the absolute transition probabilities A_{ij} with the Einstein relation:

$$A_{12} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2}{mc} \sigma^2 \frac{g_2}{g_1} f_{21}$$

where f_{21} is the measured oscillator strength of the 4909 Å absorption line, taking into account the thermal equilibrium within the $^3H_4$ ground multiplet. A_{12} is the spontaneous emission probability for this transition, g_1 and g_2 are the degeneracies of $^3P_0$ and $^3H_4$ (229 cm^{-1}) levels, n is the index of refraction of the host and σ is the transition wavenumber ($1/\lambda$ in cm^{-1}).

Summing up all measured transitions probabilities, the value of $^3P_0$ level radiative lifetime is found to be $\tau_R = 90 \pm 10\,\mu s$. Infrared transitions, however, are not taken into account in this value, which is only an upper limit.

4.1.2. Semi-empirical calculation of radiative lifetime. In a previous paper (Delsart and Pelletier-Allard 1971), oscillator strengths corresponding to visible absorption lines of Pr^{3+} ions in $LaAlO_3$ had been measured, and interpreted by the use of a parametric method according to the Judd-Ofelt theory (Judd 1962). However, only relative values of the six parameters involved were determined because only relative Pr^{3+} concentrations were known.

Knowledge of their absolute values being necessary for a semi-empirical calculation of transition probabilities, accurate values of Pr^{3+} concentrations in $LaAlO_3$ crystals have been measured at the CENG (F-38-Grenoble).

The electric-dipole transition probabilities A_{ij} between two crystal-field levels i and j of respective wavefunctions

$$\sum_{SLJM} a_M |\gamma SLJM\rangle \text{ and } \sum_{S'L'J'M'} a'_{M'} |\gamma S'L'J'M'\rangle$$

where M, M' are the crystallographic quantum numbers, are given by the expression:

$$A_{ij} = \frac{32\pi^3 e^2 n^2 \sigma^3}{h} \frac{1}{g_i} \sum_q \Big| \sum_{\substack{SLJM \\ S'L'J'M'}} a_M a'_{M'} \langle \gamma SLJM | D_q^{(1)} | \gamma S'L'J'M' \rangle \Big|^2$$

with

$$\langle \gamma SLJM | D_q^{(1)} | \gamma' S'L'J'M' \rangle = \sum_{\lambda t p} T_{\lambda t p} (-1)^{S+L-M+p+q+\lambda} [\lambda][J]^{1/2}[J']^{1/2} \times \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & p+q & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & \lambda & L' \\ J' & S & J \end{Bmatrix} \langle \gamma SL \| U^{(\lambda)} \| \gamma' S'L' \rangle$$

where λ equals 2, 4, 6 for f electrons, t and p characterize the crystal-field parameters, q equals 0, ± 1 respectively for π and σ polarizations. (For notation, see Delsart and Pelletier-Allard 1971.)

The values of the absolute $T_{\lambda t p}$ parameters have been redetermined, using the exact values of the Pr^{3+} concentrations. They are, in units of 10^{-12} cm:

$$T_{233} = 11 \qquad T_{433} = -35 \qquad T_{453} = 45$$

$$T_{653} = -74 \qquad T_{673} = 5 \qquad T_{676} = 28$$

The angular wavefunctions of all crystal-field levels for the f^2 configuration of Pr^{3+} ion in $LaAlO_3$ were available from the parametric computation which was carried out to interpret the energy spectrum (Pelletier-Allard and Martin-Brunetière 1969). All transition probabilities required for our study (about 2000) have been calculated on the Orsay Univac 1108 with a programme written for this purpose. The very weak magnetic-dipole and electric-quadrupole transition probabilities have been neglected in these calculations.

Figure 4 gives a test of these results by comparing on a logarithmic scale the measured transition probabilities A_{exp} of the $^3P_0$ and $^3P_1$ fluorescence lines with the calculated corresponding transition probabilities A_{calc}.

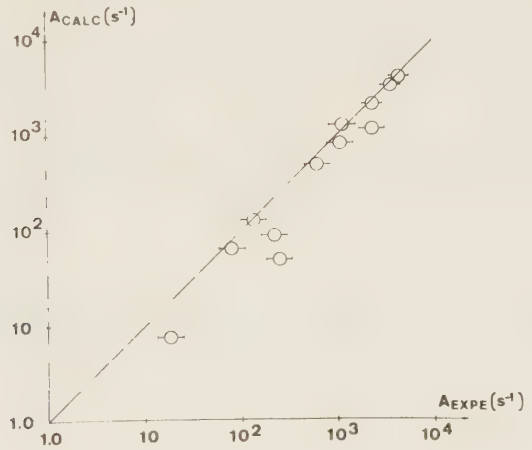


Figure 4. Comparison of the experimental and calculated transition probabilities A_{exp} and A_{calc} of the visible fluorescence lines starting from $^3P_0$ and $^3P_1$. The bars give experimental errors.

The agreement between experimental and calculated values is very satisfactory if we consider the scatter of the fluorescence measurements. We must note also that the transition probabilities range over three orders of magnitude and that their calculated values are determined with the parameters obtained from the interpretation of the oscillator strengths of absorption lines.

In particular the most intense 4909 Å fluorescence line ($^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (229 cm^{-1})) is remarkably interpreted in both σ and π polarizations:

$A_{exp} = (3{\cdot}6 \pm 0{\cdot}4) \times 10^3\ s^{-1}$, $A_{calc} = 3{\cdot}4 \times 10^3\ s^{-1}$ for σ polarization.

$A_{exp} = (4{\cdot}4 \pm 0{\cdot}4) \times 10^3\ s^{-1}$, $A_{calc} = 4{\cdot}1 \times 10^3\ s^{-1}$ for π polarization.

After summation over the calculated probabilities of the transition from $^3P_0$ level to all crystal-field levels of lower energies, the $^3P_0$ radiative lifetime is found to be $\tau_R = 75$ µs, which is in agreement with the experimental upper limit $\tau_R = 90 \pm 10$ µs.

Vibronic lines of the $^3P_0$ level fluorescence spectrum exhibit very weak intensities (Delsart 1966) and phonon-assisted transition probabilities can be neglected compared with zero-phonon transition probabilities.

The radiative quantum efficiency $\eta = \tau/\tau_R$ has then a value ranging about 45% for a measured lifetime $\tau = 34 \pm 1$ µs. This result is confirmed by two distinct experiments of photometric measurement of the $^3P_0$ quantum efficiency. One experiment was performed at the Institut d'Optique d'Orsay (A Mysyrowicz 1970, private communication), the other one with our own equipment. Both experiments give values of about 50%.

4.2. Thermal equilibrium within excited states

4.2.1. Nonradiative processes within ^3P–$^1I_6$ group of levels. The intensity of the excitation spectra of the $^3P_0$ $^3P_1$ fluorescence is observed to be proportional to the intensity of the corresponding absorption spectra at all temperatures. Moreover the $^3P_1$ and $^3P_2$ fluorescence appear only with increasing temperature. Further experiments have shown that the ratio between the intensities of the $^3P_1$ 5289 Å fluorescence line and the $^3P_0$ 4909 Å fluorescence line follows the Boltzmann's law, $\exp(-hc\Delta\sigma/kT)$ for $\Delta\sigma \simeq 600$ cm^{-1}, which just corresponds to the energy gap between the $^3P_0$ and $^3P_1$ multiplets. These results reveal a thermal equilibrium within the $^3P_0$, $^3P_1$, $^1I_6$, $^3P_2$ group of levels due to the predominance of phonon processes between these levels, as reported in previous papers (Delsart *et al* 1967, 1969).

The energy gaps between neighbouring levels range up to a few hundred cm^{-1}. Thus they involve one-phonon relaxation processes with large nonradiative transition probabilities: the step-to-step cascade decay to the metastable $^3P_0$ level, and also the thermalization of level populations are consequently very fast (probably $< 10^{-8}$ s).

4.2.2. Calculated effective radiative lifetime. Assuming a rapid thermalization of the ion population among the $^3P_{0,1,2}$ $^1I_6$ group of levels, the effective decay time for this group of 15 levels of energy E_i is defined by:

$$\frac{1}{\tau_R^{eff}} = W_R^{eff} = \sum_{i=1}^{15} \frac{1}{\tau_R^i} g_i^f \exp\left(-\frac{E_i - E_1}{kT}\right) \Big/ \sum_{i=1}^{15} g_i \exp\left(-\frac{E_i - E_1}{kT}\right)$$

As for $^3P_0$ level radiative lifetime, the radiative lifetimes τ_R^i of the other 14 crystal-field levels have been determined by the same semi-empirical calculation. As the calculated radiative probabilities are all less for the $^1I_6$ crystal-field levels than for the ^3P group, the effective total radiative probability W_R^{eff} decreases slowly with increasing temperature after $T = 150$ K. Such a behaviour has already been observed in LaF_3 host crystals (Weber 1968a, b). The temperature-dependent difference between the $1/\tau$ value measured for low concentration and W_R^{eff} corresponds to an effective nonradiative transition probability W_{NR}^{eff} from the $^3P_0$ level, whose behaviour is now considered.

4.3. Multiphonon decay of $^3P_0$ level

4.3.1. Generalities. In Kiel's (1964) theoretical model, multiphonon relaxation processes can arise only by considering higher order terms in the perturbation expansion of the ion lattice interaction in a power series of normal-mode displacements about the equilibrium. But the resulting rate expression does not readily display the main experimental features such as the energy gap and the temperature dependence of the multiphonon transition probability W_{NR}. Partlow and Moos (1967), Riseberg and Moos (1967, 1968) extended this theoretical model and found that the temperature dependence of a transition rate involving p phonons with a mode frequency $\hbar\omega$ is expected to be given by

$$W_{NR} = W^0_{NR}(1 + n)^p$$

where W^0_{NR} is the spontaneous rate at $T = 0$ K, containing the atomic matrix elements of the hamiltonian of the ion lattice interaction and the density of states, and $n = \{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\}^{-1}$ is the Bose thermal occupation number of the phonon mode.

Conservation of energy requires of course that $p\hbar\omega = \Delta$, where Δ is the energy gap between the considered excited state and the next lower levels. More general types of processes involving two or more phonon modes are also possible, but we have chosen the 'direct' process involving phonons of a single frequency. This simplest approach looks reasonable with the limited information available.

For a system of n levels in thermal equilibrium it is necessary to evaluate the expression of the effective thermally averaged rate W^{eff}_{NR} given by:

$$W^{eff}_{NR} = \sum_{i=1}^{15} W^i_{NR}\, g_i \exp\left(-\frac{E_i - E_1}{kT}\right) \Big/ \sum_{i=1}^{15} g_i \exp\left(-\frac{E_i - E_1}{kT}\right)$$

where W^i_{NR} is the total probability of nonradiative transitions from level i to the levels lower than the metastable level (here $^3P_0$).

Miyakawa and Dexter (1970), Fischer (1970), Fong and Miller (1971) have tried to explain the approximate exponential dependence of the nonradiative rate on the transition gap. The most recent calculation (Fong and Miller 1971) includes the spin orbit coupling and the non-adiabatic perturbation.

Usually, the ratios of the probabilities for n-phonon processes to $(n + 1)$-phonon processes are of the order of 10–15, and the decay involves the emission of high-energy optical phonons.

4.3.2. Vibration spectra of $LaAlO_3$. The phonon spectrum of the host crystal $LaAlO_3$ is not known in detail. Nevertheless, various works on infrared reflection (Alain and Piriou 1971), Raman effect (Scott 1969), vibronic lines of the fluorescence spectra of Pr^{3+} ion (Delsart *et al* 1966), Eu^{3+} ion (Yamamoto *et al* 1967, Delsart 1973a, b) and Cr^{3+} ion (Heber *et al* 1971), seem to show that the optical phonons have energies up to 650 cm^{-1}. Therefore nonradiative decay from the $^3P_0$ level having an energy gap of about 3750 cm^{-1} requires the simultaneous emission of more than four phonons. An identification of the phonon modes involved in this process will obviously be prevented by the uncertainty in the determined values of the nonradiative transition probability.

4.3.3. Six-phonon decay of $^3P_0$ level. The experimental effective nonradiative transition probability is given from the relationship:

$$W^{eff}_{NR} + W^{eff}_{R} = 1/\tau.$$

The most accurate measured lifetimes τ are obtained for crystals doped with 0·2 % Pr^{3+}.

The transitions from $^3P_2$, $^1I_6$, $^3P_1$ group of levels to the levels lower than $^3P_0$ imply multiphonon processes of one or two phonons more than in the $^3P_0$ case. Therefore we can assume that the probabilities W_{NR}^i are very weak in view of the probability W_{NR} for the $^3P_0$ level. W_{NR} is then simply given by:

$$W_{NR} = W_{NR}^{eff} \sum_{i=1}^{15} g_i \exp\left(-\frac{E_i - E_1}{kT}\right)$$

Temperature-dependent experimental values of W_{NR} are compared in figure 5 with the theoretical curves

$$W_{NR} = W_{NR}^0 \{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)\}^{-p}$$

The broken curves are plotted for the energy gap of 3750 cm^{-1} between the $^3P_0$ and $^1D_2$ multiplets with $p = 4, 5, 6, 7, 8$ phonons.

The best fit for all temperature-dependent experimental values of W_{NR} was obtained by minimizing the mean square error with a nonlinear programming method. It was achieved for a six-phonon decay with an energy gap of 3500 cm^{-1}. The good agreement observed in figure 5 between the corresponding solid curve and the experimental values suggests to us that the semi-empirical calculations of radiative lifetimes based upon the Judd–Ofelt approach are satisfactory and that a six-phonon process appears to reflect adequately the temperature behaviour of the $^3P_0$ lifetime.

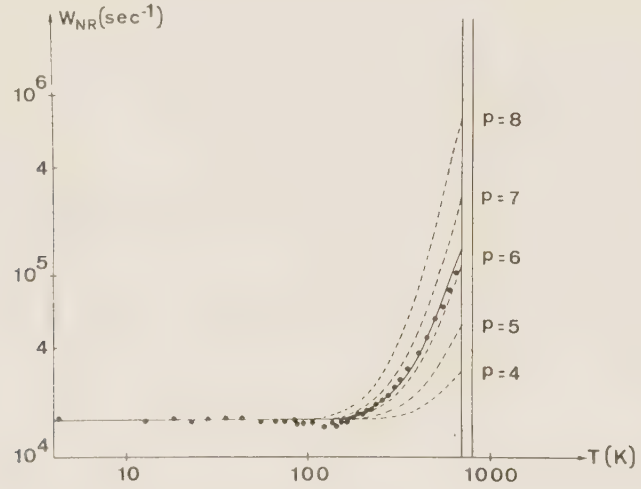


Figure 5. Temperature dependence of the nonradiative transition probability of the $^3P_0$ level. The broken curves are predicted curves for emission of p phonons for an energy gap of 3750 cm^{-1}. The full curve, corresponding to a six-phonon emission for a gap of 3500 cm^{-1}, was adjusted to 0.2% Pr^{3+} experimental values

It is also interesting to note that the phonons involved in this process have energies of about 600 cm^{-1} belonging to the high-energy optical phonon region of the $LaAlO_3$ host crystal.

4.3.4. Comparison with other work. The six-phonon transition $^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$ which is allowed by the spin–orbit coupling only and enhanced by the crystalline-field J-mixing is found to have a probability $W_{NR}^0 = 1{\cdot}6 \times 10^4\ s^{-1}$. This value has the same order of magnitude as

the values obtained for the six-phonon rates of rare earth ions in LaF_3, but is two orders of magnitude larger than the corresponding values in $LaCl_3$ and $LaBr_3$ (Riseberg *et al* 1967). This is to be compared with the similar behaviour of the crystal-field splittings of the Pr^{3+} multiplets in these host crystals: indeed the splittings in $LaAlO_3$ and LaF_3 have comparable values, which are two or three times larger than in $LaCl_3$ and $LaBr_3$.

The formalism of Fong and Miller (1971) gives the following temperature dependence of W_{NR}:

$$W_{NR} = W^0_{NR}(1 + n)^p \exp(-2Sn)$$

where the Huang-Rhys factor S measures the strength of the coupling between the $^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$ transition and the phonon mode $\hbar\omega$ (Markham 1959). Using the results of Fong and Miller (1971) we have roughly estimated a value of the Huang-Rhys factor $S \sim 0{\cdot}05$ from the value of W^0_{NR}. Such an S value is found for example in the vibronic spectrum of the $^3P_0$ fluorescence (Delsart 1966). Therefore the $\exp(-2Sn)$ corrective term in the expression of W_{NR} does not change appreciably our previous results in the 4·2–650 K temperature range.

The agreement between these results bear out the importance of the six-phonon process in the nonradiative decay of the $^3P_0$ level of Pr^{3+} in $LaAlO_3$.

5. Lifetime of the $^1D_2$ multiplet

5.1. Discussion of results

5.1.1. Quantum efficiency. The semi-empirical calculation of the radiative lifetime of the lower crystal-field level of the $^1D_2$ multiplet has been performed as for the $^3P_0$ case. The value determined in this way, $\tau_R = 0{\cdot}7$ ms, gives a quantum efficiency of 45% for a lifetime $\tau = 0{\cdot}33 \pm 0{\cdot}03$ ms measured at low temperature in low-concentration crystals. However, we cannot interpret the temperature dependence of the nonradiative transition probability determined by the former method. The value of the energy gap of the transition $^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$ is here about 6250 cm^{-1} and the simultaneous emission of more than eight phonons is required.

Under these conditions, we must point out that the multiphonon transition probability W^0_{NR} is roughly estimated with reference to the LaF_3 case to be 10 s^{-1} (Riseberg *et al* 1967). This order of magnitude of W^0_{NR} is negligible in view of our value $W^0_{NR} = 1{\cdot}7 \times 10^3$ s^{-1} at low temperature.

These considerations have brought us to the conclusion that the quantum efficiency was probably near unit. Rather than look for nonradiative decay mechanisms, we have questioned the validity of the calculated radiative lifetime of the $^1D_2$ multiplet.

5.1.2. Discussion. We were not able to measure the very weak intensities of the $^1D_2$ fluorescence lines and, thus, a test of our results was impossible.

Fluorescence transitions starting from $^1D_2$ are all transitions from a singlet state ($S = 0$) to a triplet state ($S = 1$), with the exception of the $^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$ transitions, whose probabilities are very weak, according to their σ^3 proportionality in particular. Then one may expect that a small error on the coefficients of terms, whose presence in the wavefunctions is only due to the spin–orbit coupling, will lead to a large relative error in the calculated probabilities of the singlet–triplet transitions. Thus the factor of two discrepancy between our calculated value and the value corresponding to a quantum efficiency near unity can be reasonably explained.

In the following, the probabilities W_{NR} are neglected up to 650 K and the $^1D_2$ decay is assumed to be purely radiative. Thermalization effects within the $^1D_2$ multiplet are also neglected: we can assume reasonably that the radiative lifetimes of the three crystal-field levels have nearly the same value $\tau_R = 0{\cdot}33$ ms. Indeed no interpretation of the rapid temperature decreasing of the $^1D_2$ lifetime was possible when we take into account only the thermal equilibrium within the multiplet.

5.2. *Interpretation of the experimental results.*

5.2.1. Influence of concentration and vibrations on the wavefunctions. Figure 3 shows that, contrary to the case of $^3P_0$, the $^1D_2$ lifetime decreases greatly with increasing Pr^{3+} concentration above the value of 0·1 %. However the ion–ion interactions give important contributions only for concentrations above 1 %, as shown by the decrease of the $^3P_0$ lifetime at this value.

One may expect that a modification in the crystalline environment perturbs the mixing of the $4f^2$ configuration with the higher configurations of opposite parity in the real wavefunctions. The comparison of the concentration behaviours of the $^3P_0$ and $^1D_2$ lifetimes shows that these perturbations have much more effect on the singlet–triplet transition probabilities than on the triplet–triplet transition probabilities.

Such a statement may be extended to the effects of the host lattice vibrations. Vibrational terms of odd parity in the real wavefunctions will have an appreciable influence on the probabilities of the radiative singlet–triplet transitions. In the following interpretation, we assume that these terms give non-negligible transition probabilities induced by the lattice vibrations. It is important to note that these vibration-induced transition probabilities are distinct from the transition probabilities of vibronic lines.

5.2.2. Theoretical considerations. Going beyond the Condon approximation, we introduce in the expression for the electronic wavefunctions the linear terms in the lattice displacements. The electronic matrix element for a transition $i \rightarrow j$ is given at first order by:

$$\left\langle \phi_i + \epsilon_i'\phi_i' + \sum_k Q_k \frac{\partial \phi_i}{\partial Q_k} \middle| D_q^{(1)} \middle| \phi_j + \epsilon_j'\phi_j' + \sum_k Q_k \frac{\partial \phi_j}{\partial Q_k} \right\rangle$$

where ϕ and $\epsilon'\phi'$ denote the parts of the wavefunctions belonging respectively to the $4f^2$ configuration and to the higher configurations of opposite partity ($4f5d\ldots$). The normal mode displacements Q_k belong to the odd vibrational modes, so that the vibrational term is of opposite parity to the $4f^2$ configuration. Therefore the matrix element is reduced in first order to the sum of a static term which is independent of the temperature, and a vibration-induced term having a temperature dependence, and will be written, in a classical treatment:

$$(\langle \epsilon_i'\phi_i' | D_q^{(1)} | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | D_q^{(1)} | \epsilon_j'\phi_j' \rangle) + \sum_k Q_k \left(\left\langle \frac{\partial \phi_i}{\partial Q_k} \middle| D_q^{(1)} \middle| \phi_j \right\rangle + \left\langle \phi_i \middle| D_q^{(1)} \middle| \frac{\partial \phi_j}{\partial Q_k} \right\rangle \right)$$

It is interesting to estimate the temperature dependence of the vibration-induced term which may be written $\Sigma_k \lambda_k Q_k$. The formalism of Pryce (1966) applied to forbidden transitions can be extended to our case. We define a function $\Lambda_{ij}(\omega)$ which expresses the coupling of the $i \rightarrow j$ transition of wavenumber σ_{ij} with the spectrum of phonons $\hbar\omega$:

$$\Lambda_{ij}(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \tfrac{1}{2} \sum_{\omega < \omega_k < \omega + \mathrm{d}\omega} \lambda_k^2$$

The probability A_V^{ij} of this vibration-induced radiative transition is

$$A_V^{ij} = \frac{32\pi^3 n^2}{\hbar} \frac{g_j}{g_i} \sigma_{ij}^3 \int_0^{\omega} \Lambda_{ij}(\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) d\omega.$$

The total radiative transition probability $W_V^i(T)$ from the i level to all levels j of lower energy is therefore

$$W_V^i(T) = \frac{32\pi^3 n^2}{\hbar} \frac{1}{g_i} \int_0^{\omega} \Lambda_i(\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) d\omega$$

where

$$\Lambda_i(\omega) = \sum_j g_j \sigma_{ij}^3 \Lambda_{ij}(\omega)$$

Ab initio calculations of the $\Lambda_i(\omega)$ function are obviously impossible. Nevertheless, it was interesting to estimate the temperature behaviour of $W_V^i(T)$ in the simplest case where $\Lambda_i(\omega)$ is a rectangle function bounded by the two angular frequencies $\omega_1 < \omega_2$ which enframe approximately the phonon spectrum of the $LaAlO_3$ host lattice. The W_V^i probability is now given by:

$$W_V^i(T) = W_V^i(0) \frac{2kT}{\hbar(\omega_2 - \omega_1)} \ln\left(\frac{\sinh(\hbar\omega_2/2kT)}{\sinh(\hbar\omega_1/2kT)}\right)$$

where $W_V^i(0)$ is the total vibration-induced radiative transition probability at $T = 0\,K$.

5.2.3. Interpretation and results. If W_S denotes the $^1D_2$ transition probability corresponding to the static term, the radiative transition probability $W_R(T)$ is given by:

$$W_R(T) = W_S + W_V(T).$$

The $W_V(0)$ probability taken as a parameter is determined by minimizing the mean square error between theoretical and experimental values for the samples doped with

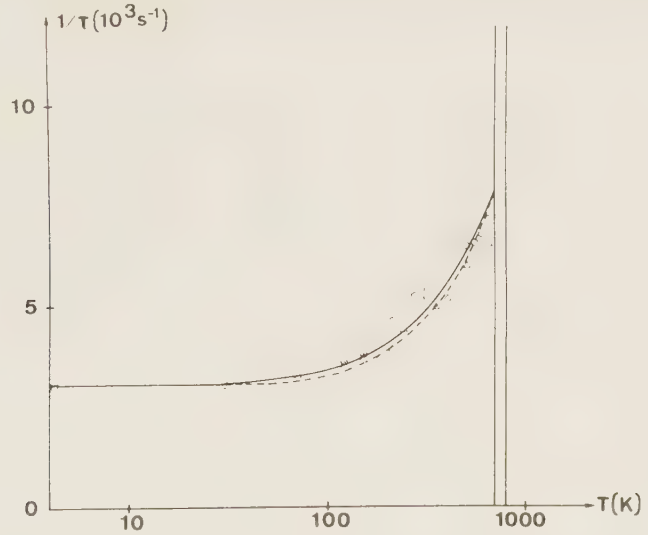


Figure 6. Temperature dependence of the inverse of the measured $^1D_2$ lifetime for two Pr^{3+} concentrations: ○ 0·03 %, △ 0·2 %. The broken curve and the solid curve are predicted for a rectangle phonon spectrum in the ranges 50–650 cm^{-1} and 10–650 cm^{-1} respectively

0·03 % and 0·2 % Pr^{3+}. 1 τ experimental results and two optimized curves are plotted in figure 6. The full curve is obtained for $\omega_1 = 10\ cm^{-1}$ and $\omega_2 = 650\ cm^{-1}$ with $W_V(0) = 1500\ s^{-1}$, the broken curve for $\omega_1 = 50\ cm^{-1}$ and $\omega_2 = 650\ cm^{-1}$ with $W_V(0) = 900\ s^{-1}$. Other trials bear out that the function $W_V(T)$ is little altered when changing the frequencies ω_1 and ω_2. It is then reasonable to assume that a more complicated $\Lambda_i(\omega)$ function does not change radically the temperature behaviour of $W_V(T)$.

Figure 6 shows that the temperature dependence of the total $^1D_2$ transition probability $W_R(T)$ is satisfactorily interpreted by this phenomenological approach. The electron–phonon coupling within the wavefunctions appear to be therefore a possible model which allows us to interpret roughly the experimental results of the $^1D_2$ lifetime.

5.2.4. Case of the $^3P_0$ level. Such electron–phonon coupling within the wavefunctions arises also in the radiative transition probability of the $^3P_0$ level. Nevertheless we may point out first that this probability $W_R^0 = 1{\cdot}4 \times 10^4\ s^{-1}$ involving especially triplet–triplet transitions is one order of magnitude larger than the values of $W_V(0)$ found in the $^1D_2$ study. Secondly we have seen that the $^3P_0$ lifetime is not affected by the modification of the crystalline environment. Therefore one may expect that the vibrations do not strongly influence the $^3P_0$ lifetime. The assumption which consists of neglecting the vibration-induced radiation transition probabilities in comparison to the other probabilities of the $^3P_0$ level is then reasonable and justified the chosen approach.

6. Conclusion

The purpose of the present investigation is to make a detailed study of the radiative and nonradiative processes in the definite case of Pr^{3+} ion in $LaAlO_3$ for the $^3P_0$ and $^1D_2$ multiplets.

The lifetimes of these excited states were measured for many values of temperature from 4·2 K up to 650 K with samples containing various Pr^{3+} concentrations.

A semi-empirical calculation of the radiative transition probabilities was attempted using the Judd–Ofelt theory. The phenomenological parameters used in this approach were derived from previous measurements of the oscillator strengths of crystal-field absorption lines.

The agreement between calculated and measured intensities of the fluorescence lines from the $^3P_0$ level shows the accuracy of such a calculation in this case. The comparison of the observed lifetime and the total calculated radiative lifetime gives a quantum efficiency of 45 % at $T = 0$ K. The predominance of nonradiative processes within ^3P_J $^1I_6$ group of levels leads to a thermal equilibrium which is taken into account in the determination of the temperature behaviour of the nonradiative decay. We have concluded that a six-phonon process involving high-energy optical phonons ($\simeq 600\ cm^{-1}$) explains satisfactorily the experimental results, and that the magnitude of this process is coherent with the other results obtained for different hosts.

The discussion of the results for the $^1D_2$ multiplet shows that the possible errors, both experimental and theoretical, are important in this case and that the decay seems to be purely radiative. The admixing in the angular wavefunctions of odd terms arising from electron–phonon coupling leads to a phenomenological treatment, which interprets correctly the temperature behaviour of the experimental lifetime of the $^1D_2$ multiplet.

It is interesting to remark that an accurate knowledge of the temperature behaviour of the radiative and nonradiative rates gives much information about the different forms of coupling between the ion electronic states and the lattice vibrations.

Acknowledgments

We would like to express our gratitude to Dr S Feneuille for many invaluable discussions and to thank P Porcher and C Milet for experimental assistance.

References

Alain P and Piriou B 1971 *Phys. Stat. Solid* **43** 669
Chamberlain J R, Paxman D H and Page J L 1966 *Proc. Phys. Soc.* **89** 143
Delsart C 1966 *C.R. Acad. Sci. Paris* **263** 744
1973a *J. Phys., Paris* to be published
1973b *C.R. Acad. Sci., Paris* to be published
Delsart C, Fuerxer J and Martin-Brunetière F 1967 *C.R. Acad. Sci., Paris* **264** 815
Delsart C, Fuerxer J, Martin-Brunetière F and Pelletier-Allard N 1969 *C.R. Acad. Sci., Paris* **268** 85
Delsart C and Pelletier-Allard N 1971 *J. Phys., Paris* **32** 507
Fay H and Brandle C D 1967 *J. appl. Phys.* **38** 3045
Fischer S 1970 *J. chem. Phys.* **53** 3195
Fong F K and Miller M M 1971 *Chem. Phys. Lett.* **10** 408
Geller S and Bala V B 1956 *Acta Crystallogr.* **9** 1019
Heber J, Hellwege K H, Leutloff S and Platz W 1971 *Z. Phys.* **246** 261
Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
Kiel A 1964 *Quantum Electronics: Proc. 3rd Int. Congress, Paris* eds P Grivet and N Bloembergen (Paris: Dunod and New York: Columbia UP) p 765
Markham J J 1959 *Rev. Mod. Phys.* **31** 956
Martin-Brunetière F 1969 *J. Phys., Paris* **30** 839
Miyakawa T and Dexter D L 1970 *Phys. Rev.* B **1** 2961
Müller K A *et al* 1964 *Phys. Lett.* **9** 223
Partlow W D and Moos H W 1967 *Phys. Rev.* **157** 252
Pelletier-Allard N and Martin-Brunetière F 1969 *J. Phys., Paris* **30** 849
Pryce M H L 1966 *Phonons* ed R W Stevenson (Edinburgh and London: Oliver and Boyd) p 403
Riseberg L A, Gandrud W B and Moos H W 1967 *Phys. Rev.* **159** 262
Riseberg L A and Moos H W 1967 *Phys. Rev. Lett.* **19** 1423
1968 *Phys. Rev.* **174** 429
Scott J F 1969 *Phys. Rev.* **183** 823
Wall W A and Di Bartolo B 1970 *Nuovo Cim.* B**69** 1
Weber M J 1967a *Phys. Rev.* **156** 231
1967b *Phys. Rev.* **157** 262
1968a *J. chem. Phys.* **48** 4774
1968b *Phys. Rev.* **171** 283
1969 *Optical Properties of Ions in Crystals* eds H M Crosswhite and H W Moos (New York: Interscience) p 467
Yamamoto H, Makishima S and Shionoya S 1967 *J. Phys. Soc. Japan* **23** 1321

Classification :

Physics Abstracts 8.820, 5.250, 5.447

Titre : DÉSEXCITATION RADIATIVE ET NON RADIATIVE DES IONS Eu^{3+} DANS $LaAlO_3$.

par Christian DELSART

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Université Paris XI, Centre d'Orsay, 91405 - Orsay.

Résumé : La mesure des durées de vie des niveaux $^5D_0$, $^5D_1$, et $^5D_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ jointe à la détermination de données spectroscopiques expérimentales a permis la mise en évidence des processus de désexcitation radiative et non radiative de ces niveaux : désexcitations non radiatives à 4 et à 5 phonons respectivement pour les niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$, et désexcitation radiative partiellement induite par les vibrations du réseau pour le niveau $^5D_0$. Aux températures supérieures à 450 K la désexcitation non radiative de ces trois niveaux vers les niveaux ^7F_J par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge devient prépondérante. L'ordre de grandeur de la durée de vie de l'état de transfert de charge a pu être estimé à 0,1 ps - 1 ps.

Abstract : Processes of radiative and nonradiative decay are investigated for Eu^{3+} in $LaAlO_3$ by measuring the lifetimes of the $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$ levels and taking into account experimental data obtained from optical spectroscopy. Evidence for a vibration-induced radiative decay was found for $^5D_0$; 4-phonon and 5-phonon nonradiative decay were observed for $^5D_1$ and $^5D_2$ respectively. At high temperatures ($T \leqslant 450$ K), the predominant process is a nonradiative decay from the ^5D_J levels to the ground state via the charge-transfer state. The magnitude of the lifetime of the charge-transfer state was estimated to be 0.1 ps - 1 ps.

Proposé au Journal de Physique le 20 mars 1973 (ref.3-039)

I - INTRODUCTION

Les études de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans des matrices cristallines se sont récemment développées, en raison surtout de leurs applications: substances phosphorescentes rouges dans les tubes de télévision en couleur et lampes fluorescentes. Cependant, les phénomènes intervenant dans cette fluorescence ne sont actuellement connus que de manière qualitative. En particulier il serait très intéressant de rechercher la nature des processus mis en jeu dans les désexcitations non radiatives, afin d'expliquer d'un point de vue fondamental le comportement original de l'ion Eu^{3+} par rapport aux autres ions de la série des lanthanides.

Parallèlement aux études spectroscopiques quantitatives de la désexcitation des ions terres rares et de l'ion Eu^{3+}, menées en particulier par M.J. WEBER et R.F. SCHAUFELE (1) (2), des études qualitatives et empiriques (3) (4) (6) (7) (8) ont conduit G. BLASSE a proposer un modèle expliquant le comportement en fonction de la température de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans les oxydes (5). L'application de ce modèle au cas de l'ion Eu^{3+} dans une matrice de $LaAlO_3$ a clarifié notablement les données expérimentales (8).

Il nous a paru intéressant de reprendre en détail le problème particulier de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $LaAlO_3$ à l'aide des méthodes de la spectroscopie optique, en poursuivant un double but: l'extension de l'étude de Blasse à tous les niveaux fluorescents et l'interprétation quantitative de résultats expérimentaux plus complets et plus précis.

Dans cette perspective il était possible d'utiliser les méthodes que nous avions employées dans l'étude globale de la désexcitation radiative et non radiative de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ (9, 10); nous bénéficions de plus d'une bonne connaissance de la spectroscopie optique des ions dans cette matrice (11-13).

Nous avons mesuré les durées de vie des niveaux de fluorescence ^5D_o, $^5D_1$, $^5D_2$ de 4,2 K à 650 K. Leur interprétation a nécessité la connaissance des spectres d'absorption,de fluorescence et d'excitation monochromatique de la fluorescence. Les énergies d'un certain nombre de niveaux et les rendements quantiques des niveaux fluorescents ont été ainsi déterminés. Mais l'insuffisance du nombre de niveaux connus, la complexité de la configuration $4f^6$ rendaient illusoires des calculs de champ cristallin, et à fortiori des calculs d'intensités par la méthode de Judd-Ofelt. Au prix de quelques approximations, la dépendance en température des durées de vie des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ a été interprétée à l'aide de processus multiphonon pour les températures inférieures à 450 K. Enfin, il a été fait appel au modèle de Blasse pour expliquer la chute rapide des durées de vie des niveaux ^5D_o, $^5D_1$, $^5D_2$ au-dessus de cette température.

II - METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II - 1 - Cristaux.

Toutes les études ont été effectuées sur des échantillons cristallins parallèlépipédiques taillés et polis, préparés par Cristal-Tec (L.E.T.I., C.E.N.G., 38 - Grenoble). Leur concentration moyenne en ions Eu^{3+} est d'environ 0.5 % en pourcentage atomique. Ces échantillons sont polycristallins, les monocristaux étant fortement maclés et désorientés les uns par rapport aux autres; aussi il n'a pas été possible d'obtenir de spectres en lumière polarisée et seules des études par effet Zeeman, purement qualitatives, ont permis de déterminer la dégénérescence des niveaux et d'en déduire leur type de symétrie.

II - 2 - Cryostats

Les échantillons cristallins sont placés dans un cryostat à régulation de température (9) permettant de travailler à une température fixée comprise entre 4,2 et 315 K. Ces températures sont mesurées par un thermomètre cryogénique D 4300 à diode AsGa (Air Liquide), avec une précision de l'ordre de 0,3 K. De plus, l'introduction d'une résistance chauffante Thermocoax (Sodern) enroulée autour de l'échantillon permet d'étendre le domaine des températures jusqu'à 650 K, avec une erreur relative estimée à 1 %.

D'autres cryostats en pyrex ou en quartz dans lesquels le cristal est plongé dans le liquide refrigérant, sont utilisés pour la spectrographie d'absorption et de fluorescence.

II - 3 - Spectrographie d'absorption et de fluorescence.

Les spectres d'absorption et de fluorescence dans la région du visible ont été réalisés à résolvance élevée (80000) avec un spectrographe REOSC Ha en vue de la mesure des longueurs d'onde des raies d'absorption et de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans $La\,Al O_3$. Ils ont été effectués à 4,2, 77 et 295 K avec un champ magnétique pouvant varier de 0 à 33 kG.

La fluorescence était excitée par une lampe à arc (250 W) à xénon sous haute pression munie de filtres ultra-violet. Pour pouvoir observer des raies supplémentaires de fluorescence, d'intensité très faible, un spectrographe Huet A II de plus faible résolvance (7000) a été utilisé. Les raies d'absorption de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ sont en général très fines ($\ll 1\ cm^{-1}$); leurs décompositions Zeeman ont pu être observées jusqu'à température ordinaire.

II - 4 - Spectrométrie d'excitation de la fluorescence et d'absorption.

II - 4 - 1 - Techniques.

La mesure des transferts d'excitation d'un niveau de fluorescence à l'autre nécessite l'enregistrement dans les mêmes conditions du spectre d'excitation monochromatique de la fluorescence et du spectre de transmission. Nous avons réalisé un montage permettant l'enregistrement simultané des deux spectres (14).

Un spectromètre SOPRA à réseau, de focale 1,15 m, découpe dans le spectre continu d'une lampe à iode 100 W à filament de tungstène une bande passante de longueur d'onde λ et de largeur spectrale pouvant varier de quelques Å à 0,5 Å. Une lame semi-transparente prélève avant le cristal une partie du flux qui est envoyée sur un photomultiplicateur, l'autre partie du flux traverse le cristal et est envoyée sur un autre photomultiplicateur. Le rapport des deux flux, ou spectre de transmission est enregistré par l'intermédiaire d'un "ratiomètre" (9).
Un spectromètre CODERG à faible résolvance (500) sélectionne les raies du spectre de la fluorescence excitée par le faisceau lumineux de longueur d'onde λ , la fluorescence étant observée perpendiculairement à ce faisceau d'excitation. Les variations d'intensité des raies de fluorescence sont détectées par un photomultiplicateur 150 AVP sélectionné pour son faible courant d'obscurité et refroidi vers -30°C.

La figure 1 montre un exemple des enregistrements obtenus pour une résolvance du spectromètre d'environ 10000. L'appareillage permet de réaliser ces spectres de 7000 Å à 3000 Å pour toute température de 4,2 à 300 K.

II - 4 - 2 - Dépouillement des enregistrements.

On peut montrer qu'en tenant compte des corrections de flux lumineux arrivant sur le cristal, les intensités des spectres de transmission et d'excitation sont proportionnelles lorsque la désexcitation de l'ion se fait exclusivement par cascade de niveau à niveau jusqu'au niveau de

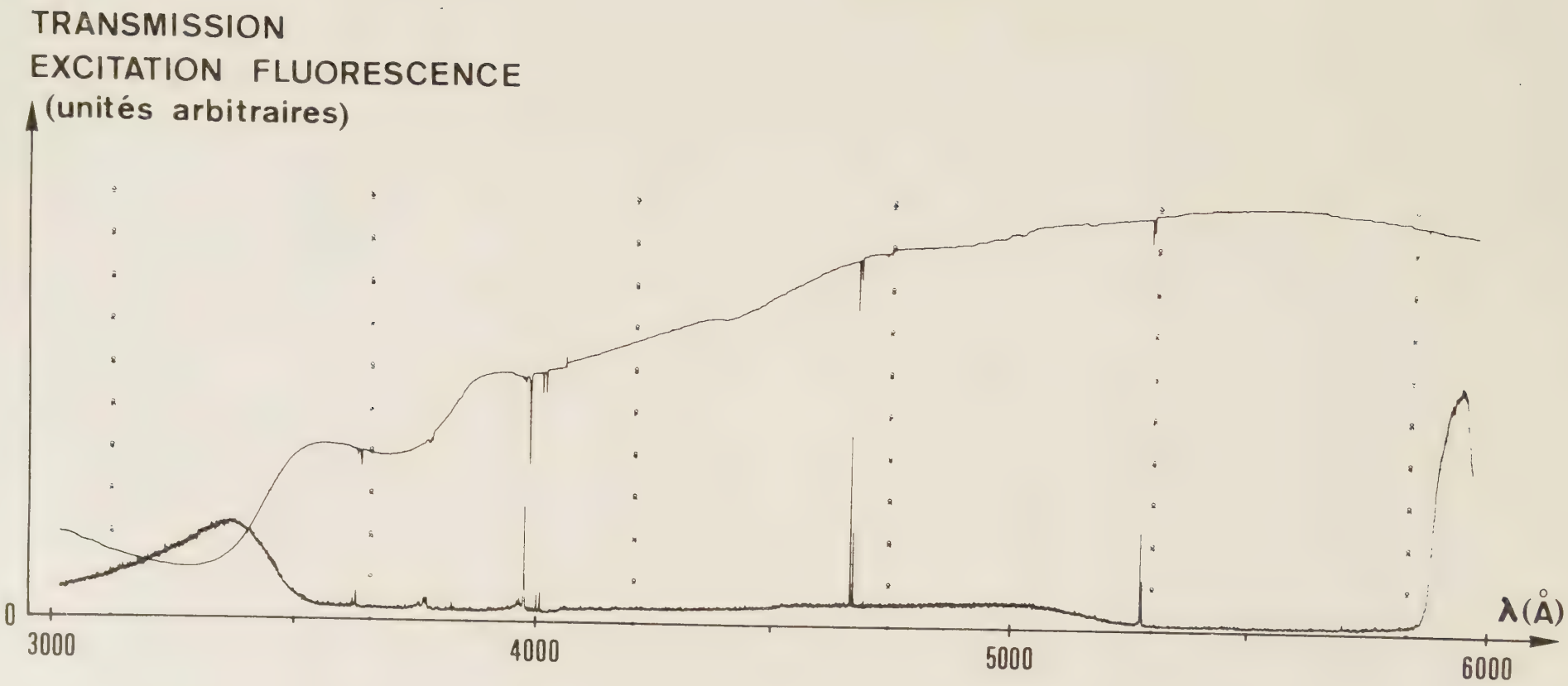


Fig.1 - Comparaison à 77 K du spectre de transmission (TRANSMISSION) et du spectre d'excitation de la fluorescence (EXCITATION FLUORESCENCE) du niveau $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$. Les deux raies de fluorescence correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sont sélectionnées ensemble. La bande située vers 5900 Å correspond à diffusion dans le cristal de la lumière excitatrice. On n'observe pas sur les deux spectres la transition interdite $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (5802 Å). La résolvance du spectromètre était d'environ 10000.

fluorescence étudié. La désexcitation non radiative rapide des ions Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ des niveaux $^3P_1$, $^1I_6$, $^3P_2$ vers le niveau de fluorescence ^3P_o en constitue un exemple (14). Une telle proportionnalité n'est plus observée dans la cascase $^5D_3 \longrightarrow {}^5D_2 \longrightarrow {}^5D_1 \longrightarrow {}^5D_o$ de l'ion Eu^{3+}, car tous ces niveaux sont fluorescents. On détermine alors pour chaque niveau des facteurs qui mesurent la fraction des ions se désexcitant par cascade vers les niveaux de moindre énergie.

II - 5 - Durées de vie.

II - 5 - 1 - Principe des mesures.

Les durées de vie sont mesurées à partir de l'observation de la dépendance en fonction du temps de l'intensité de la fluorescence après excitation sélective pulsée. Pour éviter tout recouvrement spectral entre l'émission de fluorescence et la diffusion de la lumière excitatrice, le niveau excité est choisi distinct du niveau de fluorescence étudié.

De manière générale, considérons n niveaux 1, 2, ...j, ...n d'énergie croissante. L'intensité $I_j(t)$ de la fluorescence du $j^{ème}$ niveau, excitée par un éclair très rapide sur les n niveaux est représentée par une combinaison linéaire de termes exponentiels:

$$I_j(t) = \sum_{i \geq j}^{n} a_i^j \exp(-t/\tau_i)$$

où τ_i est la durée de vie du $i^{ème}$ niveau et les constantes a_i^j sont déterminées par les conditions initiales. Ainsi, pour le système à 2 niveaux (τ_1, τ_2) excité sur le niveau supérieur, l'intensité de la fluorescence du niveau inférieur est proportionnelle à l'expression:

$$I(t) = \frac{\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2)}{\tau_2 - \tau_1} \qquad \tau_1 \neq \tau_2$$

Cette expression a été utilisée pratiquement pour les couples de durées de vie des niveaux ^5D_o et $^5D_1$, $^5D_1$ et $^5D_2$.

II - 5 - 2 - Appareillage.

Le montage expérimental a été précédemment décrit en détail (10). Les dépouillements sont réalisés sur les photographies des traces à l'oscilloscope des profils de la lampe flash excitatrice et de la fluorescence. L'appareillage permet de mesurer les durées de vie supérieures à 5µs; cette valeur correspond en effet à la durée moyenne de l'éclair.

II - 5 - 3 - Mesures.

Les durées de vie ont été mesurées à partir du déclin exponentiel de la fluorescence, porté en coordonnées semi-logarithmiques; elles ont été complétées par des déterminations faites à l'aide des fonctions I(t) pour les systèmes ^5D_o, $^5D_1$ et $^5D_1$, $^5D_2$. Cependant, ces dernières mesures

sont moins précises que les premières, malgré l'adjonction sur une trace de l'oscilloscope de la dérivée par rapport au temps de l'intensité de fluorescence.

Aux basses températures, les intensités de fluorescence sont importantes et le rapport signal/bruit relatif aux traces à l'oscilloscope est élevé: l'erreur relative expérimentale est de l'ordre de 3 %. Pour des intensités de fluorescence faibles, cette erreur peut dépasser 5 %. Il n'a pas été possible de mesurer la durée de vie du niveau $^5D_3$ à cause de l'intensité trop faible de sa fluorescence.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III - 1 - Niveaux d'énergie.

Le tableau I rassemble les nombres d'onde σ des sous-niveaux cristallins déterminés soit en absorption, soit en fluorescence, soit par comparaison des deux spectres pour les températures 4,2, 77 et 295 K. L'erreur absolue $\Delta\sigma$ varie selon le pouvoir de résolution du disperseur utilisé. Les représentations des sous-niveaux relatives au groupe de symétrie ponctuelle D_3 au site de l'ion Eu^{3+} sont précisées lorsqu'elles ont été déterminées soit par effet Zeeman, soit en utilisant les règles de sélection par le biais des transitions interdites ($A_1 \leftrightarrow A_1$, $A_2 \leftrightarrow A_2$). Les attributions certaines des sous-niveaux à des multiplets

ne sont possiblesque pour les nombres d'onde inférieurs à 24500 cm^{-1}.

Les longueurs d'onde de 75 raies électroniques de fluorescence ont été mesurées et 68 de ces raies ont été identifiées à l'aide des 36 niveaux du tableau I.

La recherche du niveau ^5D_o est renduedifficile du fait de l'absence en absorption et en fluorescence d'une raie correspondant à la transition doublement interdite $^5D_o(A_1) \leftrightarrow {}^7F_o(A_1)$. Le nombre d'onde du niveau ^5D_o a été obtenu en comparant les transitions $^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ et $^5D_o \rightarrow {}^7F_1$, puis a été confirmé par recoupement avec les autres groupes de transitions. De même, la raie correspondant à la transition interdite $^5D_2(A_1) \leftrightarrow {}^7F_o(A_1)$ est absente en absorption et en fluorescence. Cependant, cette raie a pu être décelée en absorption en appliquant un champ magnétique de 33 kG: cet effet provient probablement d'un mélange $^7F_1 - {}^7F_o$ dû à l'interaction magnétique. Enfin, l'énergie du sous-niveau le plus bas du multiplet $^5D_3$ n'a pu être déterminée qu'à partir du spectre de fluorescence correspondant.

III - 2 - Spectre vibrationnel.

Les raies les plus intenses du spectre de fluorescence, de longueurs d'onde 5936 Å et 6191 Å, correspondent respectivement aux transitions $^5D_o \rightarrow {}^7F_1$ (386 cm^{-1}) et $^5D_o \rightarrow {}^7F_2$ (1077 cm^{-1}). Ces raies sont accompagnées d'une série de raies faibles et larges, d'origine vibrationnelle.

Le tableau II rassemble les fréquences ν (en cm^{-1}) des séparations entre les raies électroniques à zéro-phonon et les raies vibrationnelles. Ces valeurs, en bon accord avec le tableau donné par YAMAMOTO (15), peuvent être comparées aux résultats concernant les spectres vibrationnels de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ (16). Dans le tableau II ont été ajoutées les fréquences ν de séparation entre d'autres raies d'origine vibrationnelle et la raie électronique 5584 Å qui correspond à la transition $^5D_1 \longrightarrow {}^7F_2$ (1077 cm^{-1}); mais ici le choix de la raie à zéro-phonon est incertain.

On remarque l'absence dans les spectres de fluorescence de l'ion Eu^{3+} de raies vibrationnelles correspondant à des fréquences supérieures à 550 cm^{-1}, raies vibrationnelles que l'on trouve pourtant dans le spectre de fluorescence de l'ion Pr^{3+} pour des fréquences s'étendant de 600 cm^{-1} à 660 cm^{-1}.

III - 3 - Rendements quantiques.

La comparaison des spectres d'excitation et de transmission permet en principe de mesurer les rendements quantiques des niveaux $^5D_1$, $^5D_2$, $^5D_3$. En effet, les probabilités radiatives entre niveaux ^5D_J sont très faibles et l'ion se désexcite non radiativement en cascade de niveau à niveau.

Soient W_{NR}^{32}, W_{NR}^{21}, W_{NR}^{10} les probabilités respectives de désexcitation $^5D_3 \longrightarrow {}^5D_2 \longrightarrow {}^5D_1 \longrightarrow {}^5D_0$. Si W_3, W_2, W_1 sont les probabilités totales,

inverses des durées de vie des niveaux $^5D_3$, $^5D_2$, $^5D_1$, les rapports de l'intensité d'excitation de la fluorescence du niveau ^5D_o et de l'intensité d'absorption sont respectivement proportionnels aux facteurs 1, $\frac{W_{NR}^{10}}{W_1}$, $\frac{W_{NR}^{21}}{W_2} \times \frac{W_{NR}^{10}}{W_1}$, $\frac{W_{NR}^{32}}{W_3} \times \frac{W_{NR}^{21}}{W_2} \times \frac{W_{NR}^{10}}{W_1}$ pour les niveaux ^5D_o, $^5D_1$, $^5D_2$, $^5D_3$. Cependant, l'absence d'une raie d'absorption pour la transition $^7F_o \longrightarrow {}^5D_o$ rend impossible la détermination du facteur $\frac{W_{NR}^{10}}{W_1}$ et donc du rendement quantique $\eta_1 = 1 - \frac{W_{NR}^{10}}{W_1}$ du niveau $^5D_1$. Toutefois, on peut mesurer les rapports $\frac{W_{NR}^{21}}{W_2}$ et $\frac{W_{NR}^{32}}{W_3}$ et par conséquent les rendements quantiques η_2 et η_3 des niveaux $^5D_2$ et $^5D_3$. Nous avons fait ces mesures sur les raies de fluorescence correspondant aux transitions $^5D_o \longrightarrow {}^7F_1$ et $^5D_1 \longrightarrow {}^7F_2$ et les valeurs de η_2 et η_3 ont été comparées dans les deux cas. Les valeurs trouvées sont $\eta_2 = 0{,}05 \pm 0{,}03$ et $\eta_3 = 0{,}15 \pm 0{,}10$ à basse température.

III - 4 - Durées de vie.

Nous avons porté sur la figure 2 les durées de vie des multiplets ^5D_o, $^5D_1$, $^5D_2$ en échelle logarithmique en fonction de la température. Les raies de fluorescence sélectionnées correspondent aux transitions

$^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$, $^5D_1 \longrightarrow {}^7F_0$ et $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_3$. La fluorescence a été excitée entre 3930 Å et 4000 Å, ou plus particulièrement sur les niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$. La mesure de la durée de vie du niveau $^5D_3$ n'a pas été possible à cause de sa très faible fluorescence.

La variation de ces durées de vie en fonction de la température peut se décomposer en trois régions: pour $T \lesssim 60$ K les durées de vie des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ augmentent tandis que celle du niveau $^5D_0$ reste constante. Dans le domaine $60\ K \lesssim T \lesssim 450\ K$, ces durées de vie décroissent régulièrement. Aux environs de 450 K, on note un brusque changement de pente dans les trois courbes, suivi d'une chute rapide des durées de vie des trois multiplets. L'objet principal de cette étude est d'interpréter le comportement complexe de la variation en fonction de la température des durées de vie des niveaux $^5D_0$, $^5D_1$ et $^5D_2$.

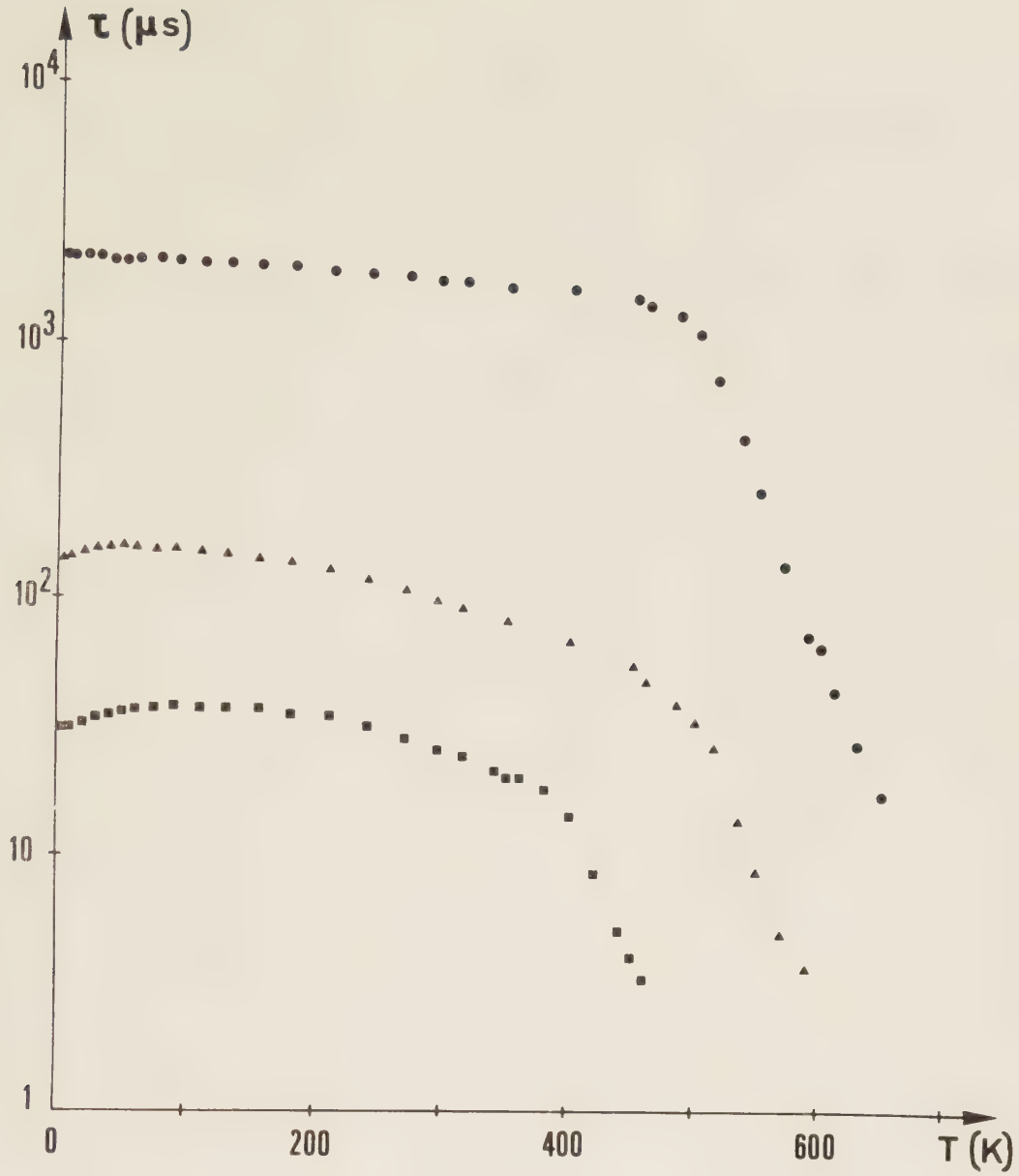


Fig.2 - Durées de vie mesurées en fonction de la température des niveaux de l'ion Eu^{3+} : $LaAlO_3$: $^5D_0$ ● , $^5D_1$ ▲ et $^5D_2$ ■ .

Tableau I

$\sigma \pm \Delta\sigma$ (cm^{-1})	Symétrie	Multiplet	$\sigma \pm \Delta\sigma$ (cm^{-1})	Symétrie	Multiplet
0	A_1	^7F_o	17229 ± 1	A_1	^5D_o
316 ± 1	A_2	$^7F_1$	18979 ± 1	A_2	$^5D_1$
386 ± 1	E		18993 ± 1	E	
972 ± 1	A_1	$^7F_2$	21442 ± 1	E	$^5D_2$
1014 ± 1	E		21467 ± 1	E	
1077 ± 1	E		21472 ± 1	A_1	
1816 ± 1	E	$^7F_3$	24270 ± 5		$^5D_3$
1837 ± 1	A_2		24940 ± 1		
1927 ± 5			24984 ± 1		
1965 ± 1			25146 ± 1		
2070 ± 5			25210 ± 5		
2605 ± 5		$^7F_4$	25240 ± 5		
2750 ± 5			26430 ± 10		
2785 ± 5			26530 ± 10		
2930 ± 5			27580 ± 10		
3055 ± 5			27630 ± 10		
3170 ± 5					
3770 ± 5		$^7F_5$			
3897 ± 5					
4068 ± 5					

Tableau II

$^5D_o\ (A_1) \rightarrow {}^7F_1\ (E)$ $\nu\ (cm^{-1})$	$^5D_o\ (A_1) \rightarrow {}^7F_2\ (E)$ $\nu\ (cm^{-1})$	$^5D_1\ (A_2) \rightarrow {}^7F_1\ (E)$ $\nu\ (cm^{-1})$
64		
78	86	85
145	139	152
	192	
214	219	
244		
299	289	315
355	335	
412	414	
470	454	

I - DURÉES DE VIE DES NIVEAUX $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$ POUR T ≤ 450 K.

I - 1 - Durées de vie radiatives.

La durée de vie radiative d'un niveau i est par définition l'inverse de la probabilité de désexcitation radiative W_R^i, somme de toutes les probabilités de transition radiatives A_{ij} du niveau i vers tous les niveaux de moindre énergie.

Une première méthode pour évaluer les durées de vie radiatives des niveaux $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$ consiste à réaliser des mesures absolues d'intensités des raies du spectre de fluorescence par calibrage des mesures relatives en fluorescence avec des raies communes aux spectres d'absorption et de fluorescence (10). La résolvance insuffisante de l'appareillage, ainsi que l'absence de raies communes ont interdit ici l'emploi de cette méthode.

Une deuxième méthode consiste à tenter un calcul des probabilités A_{ij} par la théorie de Judd et Ofelt en faisant une interprétation paramétrique des forces d'oscillateur des raies d'absorption (10). Mais le manque de données expérimentales concernant le spectre énergétique de l'ion Eu^{3+}, dont la configuration fondamentale $4f^6$ contient 295 multiplets, exclusit une interprétation approfondie des niveaux d'énergie par la méthode du champ cristallin.

Il est cependant possible de chercher des valeurs approximatives des probabilités de désexcitation radiative W_R^i. Les estimations de Blasse (11) pour le niveau $^5D_0$ donnent un rendement quantique égal à 1 à basse

température: la présence d'un "gap" * $^5D_o \longrightarrow {}^7F_6$ de 12000 cm^{-1} rend en effet les désexcitations multiphonon improbables. A partir de la mesure de la durée de vie du niveau ^5D_o, on déduit une valeur de la probabilité de désexcitation radiative $W_R^o = 460 \pm 15\ s^{-1}$ à basse température. En ce qui concerne le niveau $^5D_2$, la mesure du rendement quantique permet de donner une valeur de la probabilité de désexcitation radiative $W_R^2 = 1300 \pm 500\ s^{-1}$. La probabilité W_R^1 du niveau $^5D_1$ ne peut être déterminée ainsi. La valeur approximative $W_R^1 \simeq 1000\ s^{-1}$ a été retenue avec l'hypothèse raisonnable $W_R^o < W_R^1 < W_R^2$. Il faut noter que l'interprétation des résultats ne nécessitera que la connaissance de l'ordre de grandeur des probabilités W_R^1 et W_R^2.

IV - 2 - Durée de vie du niveau ^5D_o.

La durée de vie du niveau ^5D_o a une valeur constante de 2,10 ± 0,06 ms jusqu'à T = 60 K, puis décroit régulièrement jusqu'à la valeur 1,65 ± 0,05 ms à T = 450 K. Cette variation très faible ne peut être attribuée à une désexcitation non radiative. Elle est semblable à la dépendance en température de la durée de vie, purement radiative, du niveau $^1D_2$ de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$ (10). Cette variation avait été interprétée à l'aide d'une approche phénoménologique qui consiste à introduire dans les fonctions d'onde des termes impairs de couplage entre l'électron et les vibrations du réseau cristallin. Dans cette approche, la probabilité de transition radiative totale $W_R^o(T)$ fonction de la température est la somme d'une

---

* Le "gap" est défini comme étant la différence d'énergie entre le niveau fluorescent et le niveau inférieur le plus proche.

probabilité statique W_S et d'une probabilité de transition radiative induite par les vibrations $W_V(T)$ qui dépend de la température. Dans l'approximation d'un spectre "blanc" de vibrations compris entre les énergies $h\nu_1$ et $h\nu_2$:

$$W_V(T) = W_V(0) \frac{2kT}{h(\nu_2 - \nu_1)} \text{Log}\left[\text{sh}\left(\frac{h\nu_2}{2kT}\right) \Big/ \text{sh}\left(\frac{h\nu_1}{2kT}\right)\right]$$

où $W_V(0)$ est la valeur de cette probabilité à T = 0K.

Dans le cas du niveau $^1D_2$ de l'ion Pr^{3+} : $LaAlO_3$ les principales transitions, de nature dipolaire électrique, étaient des transitions singulet-triplet. Toutes les transitions issues du niveau $^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} : $LaAlO_3$ sont des transitions quintuplet - septuplet $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_J$ de nature essentiellement dipolaire électrique, exceptée la transition $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$, de nature dipolaire magnétique (8). PRYCE (17) a montré que les probabilités de transition dipolaire magnétique induites par les vibrations sont indépendantes de la température. Elles peuvent être incluses par conséquent dans le terme W_S.

Nous avons interprété la dépendance en température de la probabilité W_0 du niveau $^5D_0$ par une courbe $W_R(T) = W_S + W_V(T)$. La probabilité $W_V(0)$ prise comme paramètre est déterminée par minimisation de l'écart quadratique moyen entre valeurs calculées et expérimentales. Sur la figure 3 a été reportée la courbe obtenue pour un spectre "blanc" de vibrations de fréquences ν_1 = 10 cm^{-1} à ν_2 = 650 cm^{-1} avec $W_V(0)$ = 40 s^{-1}

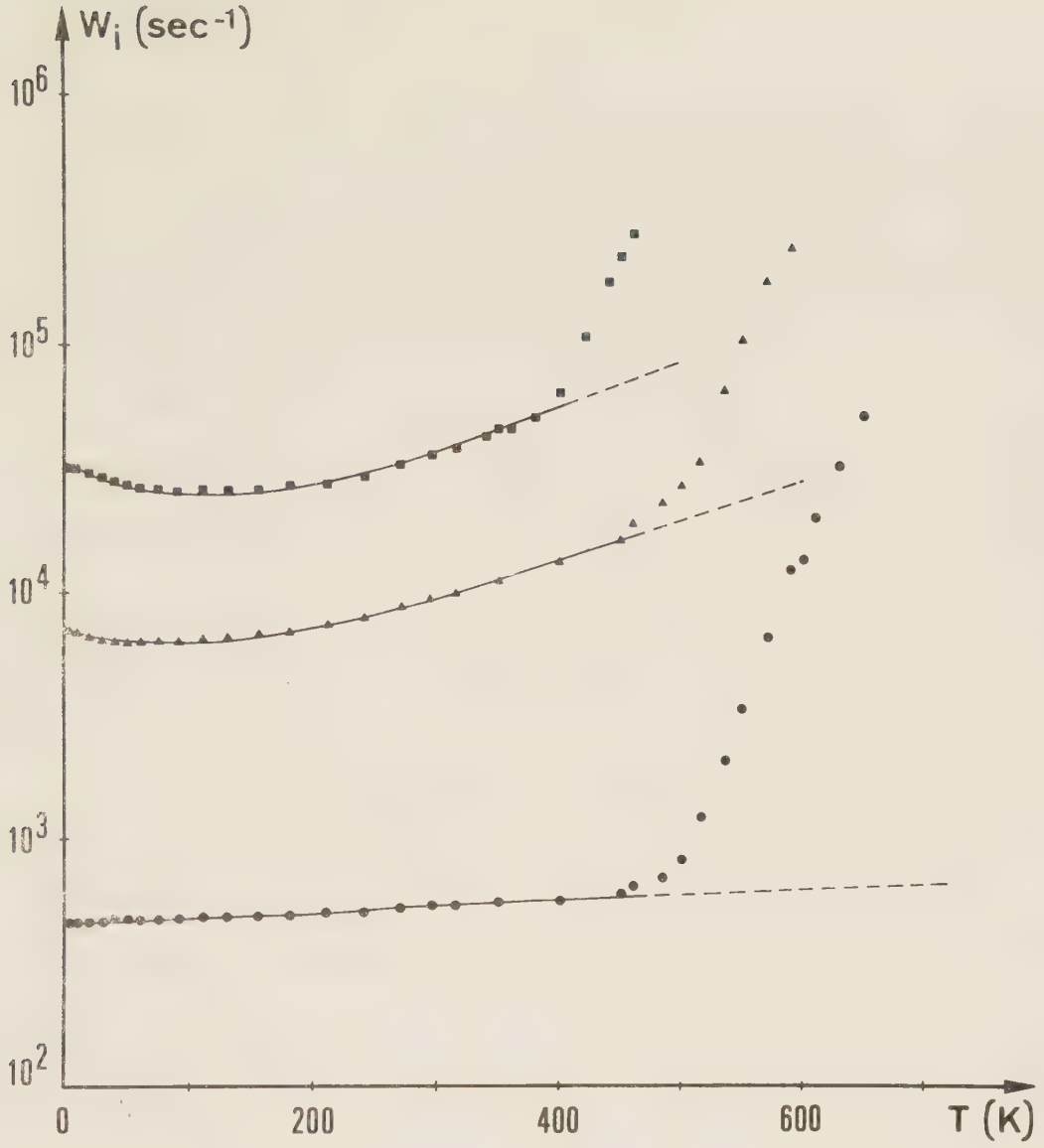


Fig.3 - Comparaison des probabilités W_i expérimentales et calculées pour les niveaux ^5D_o ● , $^5D_1$ ▲ et $^5D_2$ ■ .

inférieure d'un ordre de grandeur à $W_S = 420\ s^{-1}$. L'écart quadratique moyen relatif est égal à 2 % pour $T \leqslant 450$ K : la variation de la durée de vie du niveau $^5D_0$ est donc interprétée de manière satisfaisante par l'action des vibrations du réseau sur les probabilités de transition de l'ion Eu^{3+}. Pour les températures supérieures à 450 K, les points expérimentaux s'écartent de la courbe calculée: on met en évidence une désexcitation non radiative du niveau $^5D_0$ par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge.

IV - 3 - Désexcitation multiphonon des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$.

Les durées de vie des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ ont des variations en fonction de la température similaires: elles augmentent, passent par un maximum situé respectivement vers 50 K et 100 K, puis décroissent régulièrement jusqu'à environ 400 K. Ces dépendances en température peuvent s'expliquer, d'une part, par la répartition de Boltzmann des populations des sous-niveaux à l'intérieur des multiplets $^5D_1$ et $^5D_2$, d'autre part, par des désexcitations multiphonon en cascade $^5D_2 \longrightarrow {}^5D_1 \longrightarrow {}^5D_0$.

En effet, l'inverse de la durée de vie W(T) pour un système de n sous-niveaux d'un multiplet en équilibre de Boltzmann est donnée (10) par la relation:

$$W(T) = \sum_{j=1}^{n} \left(W_{Rj}(T) + W_{NRj}(T) \right) g_j \exp\left(- \frac{E_j - E_1}{kT} \right) \Big/ \sum_{j=1}^{n} g_j \exp\left(- \frac{E_j - E_1}{kT} \right)$$

où $W_{Rj}(T)$ et $W_{NRj}(T)$ sont respectivement les probabilités de désexcitation radiative et non radiative du sous-niveau j vers les niveaux des multiplets de plus basse énergie; g_j et E_j sont respectivement la dégénérescence et l'énergie du sous-niveau j.

Pour limiter le nombre de paramètres nécessaires à l'interprétation, nous avons fait un certain nombre d'approximations:

a) Parmi les processus multiphonon n'ont été retenues que les désexcitations directes à p phonons identiques d'énergie $\hbar\omega$ pour un gap $p\hbar\omega$ correspondant à la transition vers le multiplet le plus proche. La dépendance en température de la probabilité de désexcitation non radiative s'écrit alors sous la forme (2) (18) (19) (20):

$$W_{NR}(T) = W_{NR}(0) \left[1 - \exp\left(-\hbar\omega/kT\right)\right]^{-p}$$

où $W_{NR}(0)$ est la probabilité à T = 0 K.

b) Les écarts d'énergie $E_j - E_1$ entre sous-niveaux des multiplets $^5D_1$ et $^5D_2$ sont respectivement de l'ordre de 15 cm^{-1}, 25 et 30 cm^{-1} (Tableau I), valeurs très faibles devant celles des gaps correspondants, 1750 cm^{-1} et 2450 cm^{-1}. Nous avons retenu l'approximation d'un même processus multiphonon pour tous les sous-niveaux d'un multiplet, avec des probabilités cependant différentes.

c) Les transitions non radiatives $^5D_2 \longrightarrow {}^5D_1$ (2450 cm^{-1}) et $^5D_1 \longrightarrow {}^5D_o$ (1750 cm^{-1}) ont été seules considérées. La transition $^5D_2 \longrightarrow {}^5D_o$ (4200 cm^{-1}), qui implique une désexcitation avec un nombre plus important de phonons, a en effet une probabilité négligeable

devant les probabilités des transitions $^5D_2 \longrightarrow {}^5D_1 \longrightarrow {}^5D_o$.

d) Les probabilités de désexcitation radiative W_R^1 et W_R^2 des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ seront supposées indépendantes de la température. En effet, elles sont respectivement de l'ordre de 1000 s^{-1} et 1300 s^{-1} à basse température et sont faibles devant les probabilités non radiatives correspondantes 6200 s^{-1} et 32000 s^{-1}. Les variations des probabilités W_R^1 et W_R^2 en fonction de la température, dues à la fois à l'action des vibrations du réseau cristallin comme dans le cas du niveau ^5D_o et à l'équilibre de Boltzmann interne au multiplet, sont encore plus faibles et peuvent être négligées.

Dans ces conditions, l'interprétation a été réalisée avec les courbes données par la fonction:

$$W(T) = W_R + \left[1-\exp(-\hbar\omega/kT)\right]^{-p} \times \sum_{j=1}^{n} g_j W_{NRj} \exp\left(-\frac{E_j-E_1}{kT}\right) \Big/ \sum_{j=1}^{n} g_j \exp\left(-\frac{E_j-E_1}{kT}\right)$$

Les probabilités non radiatives à T = 0 K, W_{NRj} de chaque sous-niveau j d'un multiplet vers le multiplet le plus proche sont utilisées comme des paramètres ajustables. L'étude paramétrique a alors consisté à rechercher les valeurs des deux paramètres W_{NRj}^1 pour le multiplet $^5D_1$, des trois paramètres W_{NRj}^2 pour le multiplet $^5D_2$, par minimisation de l'écart quadratique moyen $\overline{\Delta W} = \sqrt{\Sigma(\Delta W)^2/m}$ calculé pour m points expérimentaux où ΔW est l'écart entre valeurs calculée et expérimentale. Ces minimisations ont été obtenues à l'UNIVAC 1108 du centre d'Orsay, à l'aide

d'un programme mis au point par D. Taupin et utilisant la méthode du simplexe non linéaire. Elles ont été menées en faisant varier le gap autour de sa valeur réelle pour diverses valeurs du nombre p de phonons, avec 21 points expérimentaux pour le niveau $^5D_1$ ($T \leqslant 450$ K) et 19 pour le niveau $^5D_2$ ($T < 350$ K).

La figure 4 donne la variation de l'écart quadratique moyen relatif $\overline{\Delta W}/\overline{W}$, rapport de l'écart quadratique moyen minimum $\overline{\Delta W}$ à la moyenne $\overline{W}$ des valeurs expérimentales W, en fonction du gap pour les deux niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$. Les résultats expérimentaux sont interprétés de manière très satisfaisante par une désexcitation à 4 phonons du niveau $^5D_1$ et à 5 phonons du niveau $^5D_2$. Le fait que les minimums de l'écart quadratique moyen relatif avoisinent la valeur réelle des gaps d'énergie $^5D_1 - {}^5D_o$ (1750 cm^{-1}) et $^5D_2 - {}^5D_1$ (2450 cm^{-1}) confirme cette interprétation.

La figure 3 présente les courbes relatives aux minimisations obtenues avec la valeur réelle des gaps ΔE pour des désexcitations respectives des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ à 4 et à 5 phonons. Les probabilités W^i_{NRj} prises comme paramètres ont pour valeur $W^1_{NR1} = 6200\ s^{-1}$ et $W^1_{NR2} = 4700\ s^{-1}$ pour les deux sous-niveaux du multiplet $^5D_1$, $W^2_{NR1} = 32000\ s^{-1}$ et $W^2_{NR2} = W^3_{NR3} = 16000\ s^{-1}$ pour les trois sous-niveaux du multiplet $^5D_2$. Ces différences importantes entre sous-niveaux Stark sont certainement dues à une densité d'état de phonon plus ou moins grande selon la valeur de l'énergie $\Delta E/p$. Le spectre de phonons de la

matrice $LaAlO_3$ est trop mal connu pour pouvoir expliquer ces différences, même qualitativement.

Les fréquences des phonons intervenant dans ces processus (environ 440 cm^{-1} et 490 cm^{-1}) ne sont pas les fréquences les plus élevées des vibrations de la matrice $LaAlO_3$, contrairement au cas de la désexcitation multiphonon du niveau $^3P_0$ de l'ion Pr^{3+} (70). Elles correspondent cependant aux fréquences les plus élevées obtenues dans les spectres vibrationnels de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} (Tableau II). Tout se passe comme si les niveaux $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$ étaient très peu couplés avec le groupe des vibrations de fréquence élevée de la matrice (590 cm^{-1} à 675 cm^{-1}).

Comme pour le niveau $^5D_3$, les points expérimentaux s'écartent des courbes théoriques à haute température. Il intervient alors un processus supplémentaire de désexcitation non radiative par l'état de transfert de charge.

V - DURÉES DE VIE DES NIVEAUX $^5D_3$, $^5D_1$, $^5D_2$ POUR T > 250 K. MODÈLE DE BLASSE.

V - 1 - Etat de transfert de charge.

La décroissance d'un facteur 100 de 250 K à 650 K de la durée de vie du niveau $^5D_3$ de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ a déjà été observée par

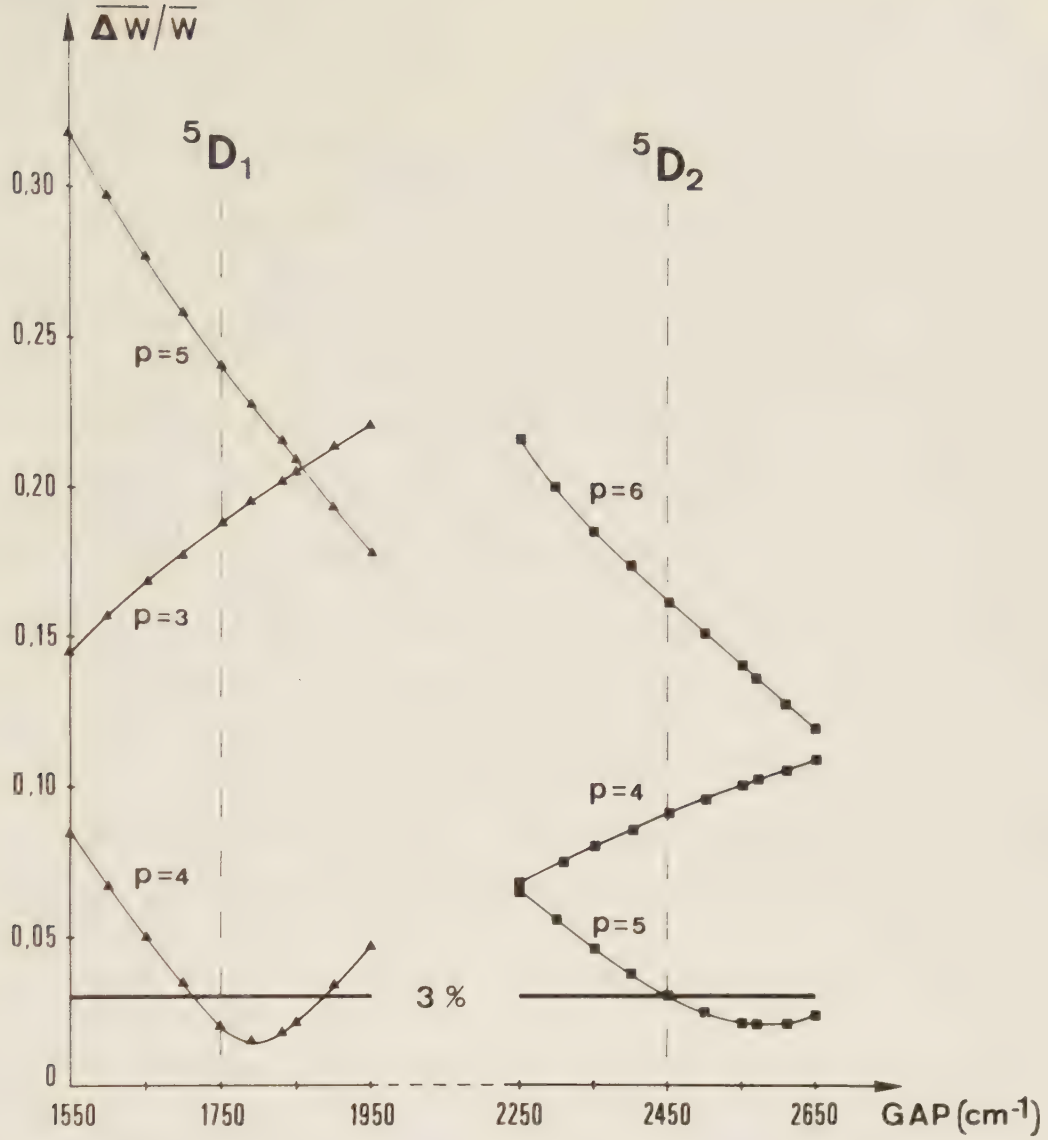


Fig.4 - Ecart quadratique moyen relatif $\overline{\Delta W}/\overline{W}$ entre valeurs calculées et expérimentales des probabilités $W_1(^5D_1$ ▲) et $W_2(^5D_2$ ■) en fonction du gap correspondant, pour quelques processus à p phonons envisagés. Les valeurs 1750 cm^{-1} et 2450 cm^{-1} sont respectivement les différences d'énergie entre niveaux $^5D_2 - {}^5D_1$ et $^5D_1 - {}^5D_0$. La valeur 3% correspond à la précision des mesures.

Blasse (8). Il explique ce phénomène par une désexcitation non radiative de l'ion par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge.

La figure 1 montre dans les spectres de transmission et d'excitation de fluorescence une bande commune débutant vers 3500 Å, appelée "bande de transfert de charge". Elle correspond au transfert des électrons entre les ligandes (ions O^{--}) et l'ion Eu^{3+}. Le maximum de la bande de transfert de charge se situe vers 31000 cm^{-1} (λ = 3250 Å). énergie basse lorsque l'on la compare à celle de l'ion Eu^{3+} dans d'autres matrices ou des autres ions terre rare dans $LaAlO_3$.

Le diagramme des coordonnées de configuration pour l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ (8) est présenté sur la figure 5. Blasse a observé trois processus de désexcitation non radiative provoqués par l'état de transfert de charge (E.T.C.):

a) Un processus de désexcitation indépendant de la température depuis le maximum de la bande de transfert de charge (B) directement en C, puis en A (B ⟶ C ⟶ A).

b) Un processus de désexcitation de l'état de transfert de charge vers les niveaux ^3F_J (D ⟶ C ⟶ A) avec une énergie d'activation D ⟶ C de 0,15 eV.

c) Un processus de désexcitation du niveau $^5D_0$ par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge vers les niveaux ^7F_J (E ⟶ D ⟶ C ⟶ A) avec une énergie d'activation E ⟶ D de 1,1 eV.

D'après Blasse, ce dernier processus est à l'origine de la chute à température élevée de la durée de vie du niveau $^5D_0$. Nous avons étendu

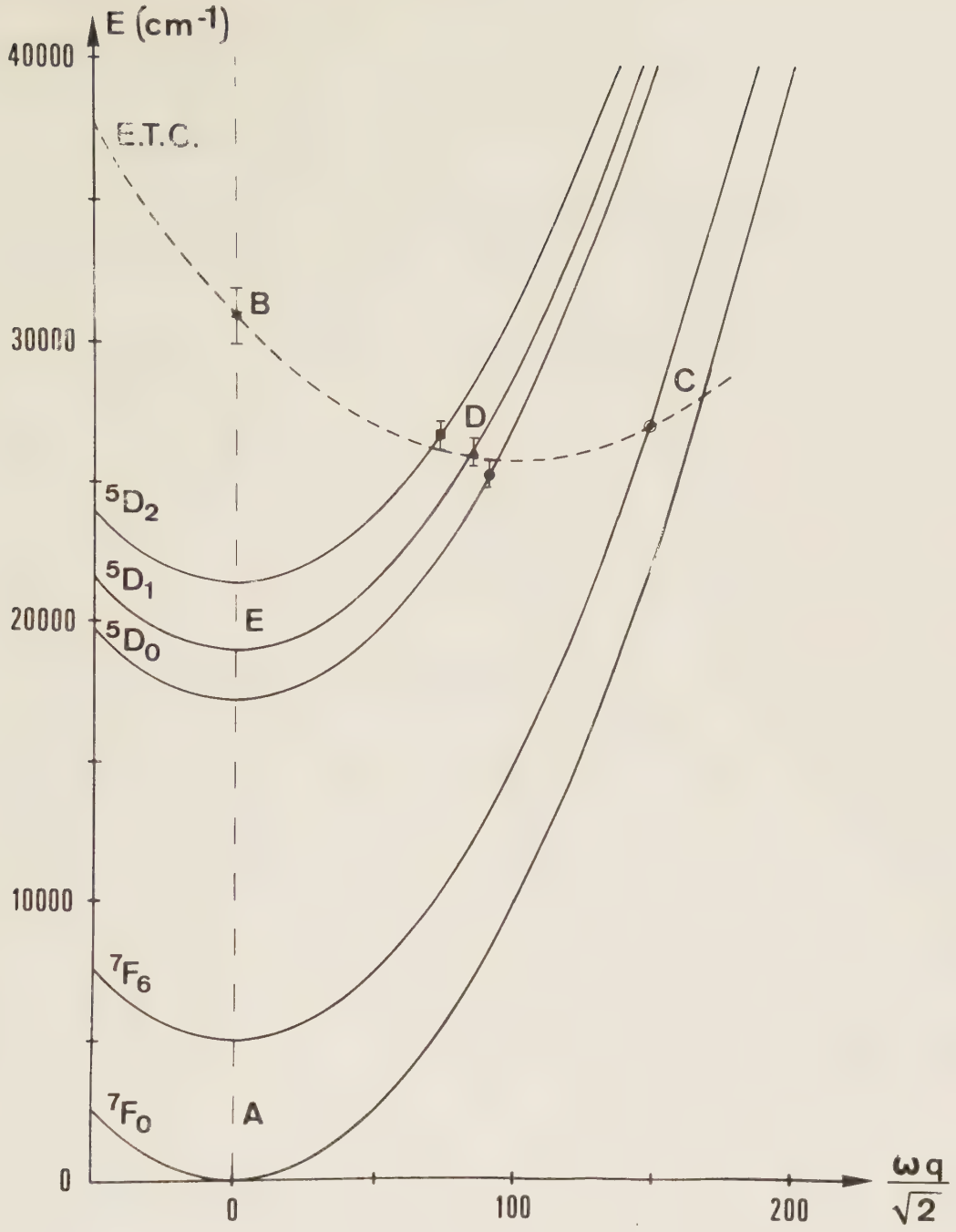


Fig.5 - Diagramme en coordonnées de configuration proposé par Blasse pour l'ion Eu^{3+}: $LaAlO_3$, pour un mode de vibration d'énergie $\hbar\omega$ de coordonnée normale q. Les paraboles $\omega^2 q^2/2$ sont identiques pour tous les niveaux reportés de la configuration $4f^6$. L'état de transfert de charge (E.T.C.) est figuré par une parabole en trait discontinu passant au mieux par nos points expérimentaux: maximum de la bande de transfert de charge ✱ , énergies d'activation des niveaux ^5D_o ● , $^5D_1$ ▲ et $^5D_2$ ■ . L'énergie d'activation D→C ◉ a été déterminée par Blasse.

l'étude de ce phénomène aux durées de vie des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ afin d'obtenir des résultats supplémentaires sur la désexcitation non radiative des niveaux de fluorescence par l'état de transfert de charge.

V - 2 - Energies d'activation.

Les probabilités de désexcitation non radiative par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge sont données expérimentalement pour les trois niveaux ^5D_o, $^5D_1$ et $^5D_2$ par la différence entre la probabilité expérimentale W_i et la probabilité W_i^{th} déterminée par les courbes théoriques de la fig.3. L'énergie d'activation ΔE_i est alors définie (6) par la relation d'Arrhénius:

$$W_i - W_i^{th} = W_{ETC} \exp(-\Delta E_i/kT)$$

où W_{ETC} est la probabilité de désexcitation de l'état de transfert de charge aux multiplets ^7F_J.

Sur la figure 6, les probabilités $W_i - W_i^{th}$ sont portées en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température. L'alignement satisfaisant des points confirme la validité de la loi exponentielle. Les pentes des droites tracées sur la figure donnent les énergies d'activation suivantes: $\Delta E_o = 8200\ cm^{-1}$ pour le niveau ^5D_o, en bon accord avec le résultat de Blasse, $\Delta E_1 = 7200\ cm^{-1}$ pour le

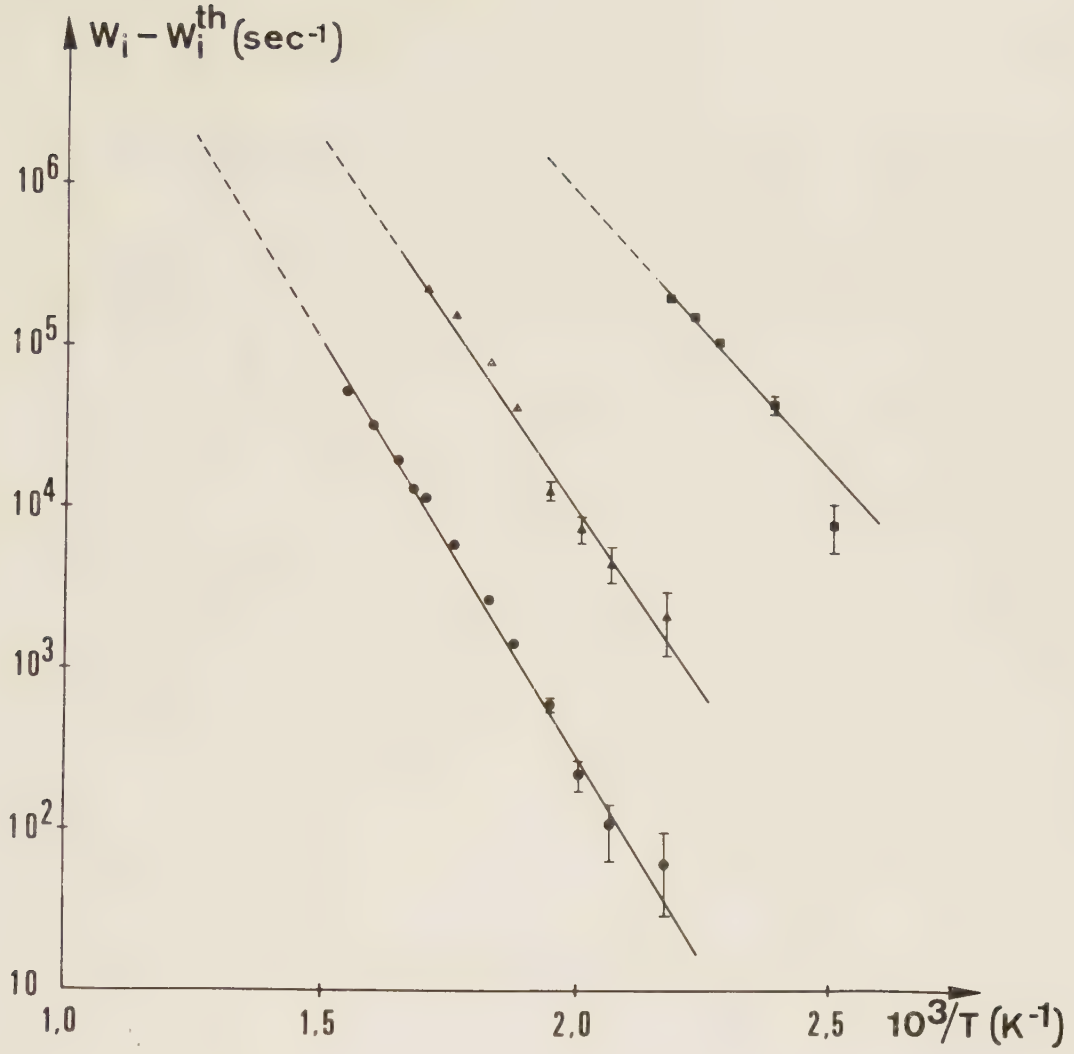


Fig.6 - Mise en évidence de la dépendance en température suivant la loi d'Arrhénius de la probabilité de désexcitation supplémentaire $W_i - W_i^{th}$ pour les niveaux ^5D_o ●, $^5D_1$ ▲ et $^5D_2$ ■.

niveau $^5D_1$, $\Delta E_2 = 5400\ cm^{-1}$ pour le niveau $^5D_2$. Les valeurs des énergies d'activation sont reportées sur la figure 5. La courbe parabolique en coordonnées de configuration de l'état de transfert de charge a été retracée en utilisant les résultats que nous avons obtenus et la valeur 0,15 eV de l'énergie d'activation D⟶C. Cette courbe diffère peu de la courbe proposée par Blasse.

La figure 6 montre de plus une convergence des droites relatives aux niveaux ^5D_o, $^5D_1$, $^5D_2$. En effet, ces droites extrapolées pour $1/T \longrightarrow 0$ donnent des valeurs de la probabilité W_{ETC} qui sont du même ordre de grandeur: respectivement $0{,}5.10^{13}\ s^{-1}$, $10^{13}\ s^{-1}$ et $0{,}6.10^{13}\ s^{-1}$ pour les niveaux ^5D_o, $^5D_1$ et $^5D_2$. Compte tenu des erreurs expérimentales, l'ordre de grandeur du temps de relaxation de l'état de transfert de charge vers le niveau fondamental de l'ion Eu^{3+} peut être estimé à 0,1 ps - 1 ps.

Les résultats que nous avons obtenus confirment globalement l'hypothèse que Blasse a émise en observant les propriétés du niveau ^5D_o. De plus, ils précisent quantitativement les données relatives à l'état de transfert de charge de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$.

VI - CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons déterminé les processus de désexcitation radiative et non radiative des niveaux ^5D_o, $^5D_1$ et $^5D_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$ à partir d'un ensemble de données spectroscopiques expérimentales. Les méthodes de calcul utilisant la théorie du champ cristallin et la théorie de Judd-Ofelt pour les intensitée de raies, qui donnent des résultats satisfaisants dans le cas des spectres optiques de l'ion Pr^{3+} dans $LaAlO_3$, n'ont pu être utilisées dans cette étude.

Cependant, la mesure des durées de vie de fluorescence pour des températures allant de 4,2 K à 650 K, des énergies des niveaux et des rendements quantiques ont conduit, au prix de quelques approximations, à des résultats satisfaisants.

La variation des durées de vie des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ en fonction de la température a été interprétée à l'aide de désexcitations non radiatives à 4 et à 5 phonons, respectivement. La variation lente avec la température de la durée de vie, purement radiative, du niveau ^5D_o a été attribuée à l'existence d'une probabilité radiative induite par les vibrations du réseau.

Pour les températures supérieures à 450 K, la chute des durées de vie des trois niveaux ^5D_o, $^5D_1$ et $^5D_2$ a été interprétée en faisant intervenir une probabilité de désexcitation non radiative vers les niveaux ^7F_J par l'intermédiaire de l'état de transfert de charge qui se trouve

exceptionnellement à basse énergie pour l'ion Eu^{3+} dans $LaAlO_3$.

Les résultats obtenus confirment globalement le modèle proposé par Blasse. Le temps de relaxation de l'état de transfert de charge vers les niveaux ^7F_J a pu être estimé à une valeur de l'ordre de 0,1 ps à 1 ps.

Cette étude montre l'intérêt d'une connaissance précise de l'évolution avec la température des probabilités de désexcitation radiative et non radiative afin d'obtenir d'utiles informations sur les relations de l'ion paramagnétique avec son environnement.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier S. FENEUILLE et N. PELLETIER-ALLARD pour de nombreuses et fructueuses discussions, ainsi que C. MILET pour son aide expérimentale.

BIBLIOGRAPHIE

(1) WEBER (M.J.), SCHAUFELE (R.F.), J.Chem.Phys., 1965, 43, 1702.

(2) WEBER (M.J.), 1967, "Optical Properties of Ions in Crystals", p.467, Ed. CROSSWHITE (H.H.), MOOS (H.W.), Interscience Publishers.

(3) BLASSE (G.), J.Chem.Phys., 1966, 45, 2356.

(4) BLASSE (G.), BRIL (A.), NIEUWPOORT (W.C.), J. Phys.Chem.Solids, 1966, 27, 1587.

(5) BLASSE (G.), J. Chem. Phys., 1969, 51, 3529.

(6) RIEDEL (E.P.), J. of Luminescence, 1970, 1-2, 176.

(7) BLASSE (G.), J. of Luminescence, 1970, 1-2, 766.

(8) BLASSE (G.), BRIL (A.), DE POORTER (J.A.), J.Chem.Phys., 1970, 53, 4450.

(9) DELSART (C.), PELLETIER-ALLARD (N.), J. Phys., 1971, 32, 507.

(10) DELSART (C.), PELLETIER-ALLARD (N.), J. of Physics C, 1973, 6, 1277.

(11) MARTIN-BRUNETIERE (F.), J. Phys., 1969, 30, 839.

(12) PELLETIER-ALLARD (N.), MARTIN-BRUNETIERE (F.), J. Phys., 1969 30, 849.

(13) MARTIN-BRUNETIERE (F.), FUERXER (J.), C.R.Acad.Sc., 1969, 268, 1264.

(14) DELSART (C.), FUERXER (J.), MARTIN-BRUNETIERE (F.), C.R.Acad.Sc., 1967, 264, 815.

(15) YAMAMOTO (H.), MAKISHIMA (S.), SHIONOYA (S.), J. of the Phys. Soc. Japan, 1967, 23, 1321.

(16) DELSART (C.), C.R. Acad. Sc., 1966, 263, 744.

(17) PRYCE (M.H.L.), 1966, Phonons, Ed. R.W.H. Stevenson (Edinburgh and London, Oliver and Boyd), p.443.

(18) PARTLOW (W.D.), MOOS (H.W.), Phys. Rev., 1967, 157, 252.

(19) RISEBERG (L.A.), GANDRUD (W.B.), MOOS (H.W.), Phys.Rev., 1967, 159, 262.

(20) RISEBERG (L.A.), MOOS (H.W.), Phys. Rev., 1968, 174, 429.

REMERCIEMENTS

Il me reste, au terme de cet exposé, à remercier tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien ces recherches.

Je prie, tout d'abord, Monsieur le Professeur Jacquinot et Monsieur le Professeur Chabbal d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'ils m'ont réservé au Laboratoire Aimé Cotton.

Je suis heureux de l'occasion qui m'est offerte de dire aussi toute ma reconnaissance :

- à Mme le Professeur Couture pour m'avoir admis dans le groupe de Spectroscopie Cristalline et m'avoir constamment assisté dans ma tâche,

- à M. le Professeur K. H. Hellwege qui, malgré l'éloignement de son laboratoire et ses multiples obligations a eu l'obligeance de faire partie du jury de ma thèse,

- à S. Feneuille dont l'enseignement, les conseils, les critiques et d'une manière générale, l'intérêt qu'il a toujours manifesté pour mon travail m'ont beaucoup aidé et stimulé dans mes recherches,

- à N. Pelletier-Allard pour m'avoir permis de mener à bien une part essentielle de ce travail grâce à la collaboration fructueuse qu'elle a établie avec moi et à l'amical concours qu'elle n'a cessé de m'apporter.

Parmi les nombreuses personnes à qui je dois beaucoup, je voudrais encore citer F. Martin-Brunetière dont la thèse a inspiré ce travail, J. Fuerxer qui m'a initié aux méthodes expérimentales, C. Milet dont l'assistance efficace et amicale dans tous les domaines techniques m'a été d'une grande aide, et A. Mysyrowicz ainsi que toute la sympathique équipe d'Optique Théorique dirigée par M. le Professeur Ducuing qui contribuèrent à rendre fécond et agréable mon stage D.R.M.E. .

Enfin, j'associe à ces remerciements les nombreux techniciens et chercheurs du laboratoire qui ont participé d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce travail et tout particulièrement R. Champeau à qui je dois une lecture critique du manuscrit, les personnels techniques et administratifs qui ont réalisé cet ouvrage et l'ensemble des membres du Laboratoire qui ont su créer une atmosphère confiante et amicale, favorable au travail de recherche.

Service de Reprographie
C . N . R . S .
Gif